ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-ris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-sbruck, L. EBERT-Wien, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-rlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, HAUFFE-Blindern, Oslo, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-chen, G. JOOS-München, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-az, H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, Y., H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-mbridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn, L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-üssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, V. SCHULZ-Mainz, F. E. SIMON-Oxford, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Braunschweig, S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Cambridge, Mass.

HERAUSGEGEBEN VON

K. F. BONHOEFFER, TH. FÖRSTER,
W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 4

MIT 155 ABBILDUNGEN IM TEXT

FRANKFURT AM MAIN 1955

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 4

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Mai 1955

. Bobleter, Rechenschema für Folge- und Kettenreaktionen unter Berücksichtigung der Chlorknallgaskette. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 6. 54.) 1

W. Vielstich und *H. Gerischer*, Zur Elektrolyse bei konstantem Potential. II. Untersuchungen über die Kinetik der Abscheidung einfacher Zink- und komplexer Silber-Ionen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 23. 12. 54.) 10

M. Costa und *P. Blasina*, Infrarotspektroskopische Untersuchungen an einigen Pyridinen und deren *N*-Oxyde. (Eingegangen am 23. 12. 54.) 24

J. Krug, H. Witte und *E. Wölfel*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen. III. Die Elektronenverteilung im Lithiumfluorid. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 29. 12. 54.) 36

H. Bensch, H. Witte und *E. Wölfel*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen. IV. Die Elektronenverteilung im Aluminium. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. 12. 54.) . 65

H. J. Oel und *H. Strehlow*, Ladungsfreie Elektroden in der Elektrochemie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 1. 55.) 89

H. L. Schläfer, Quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption der Ionen $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. 3. 55.) 116

H. T. Witt, Zum Primärprozeß der Photosynthese. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 3. 55.) 120

Paul Rüetschi und *Wolf Vielstich*, Polarographiche Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Säuren. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 21. 3. 55.) 124

Buchbesprechung.

H. T. Clarke und *D. Nachmansohn*, Ion Transport across Membranes. . . 126

Heft 3 und 4

Ausgegeben im Juni 1955

V. Freise, Zur Diffusion von Elektrolyten in Agargelen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 11. 1. 55.) 129

G.-M. Schwab und *H. Goetzeler*, Über den magnetokatalytischen Effekt II. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 1. 55.) 148

V. Gutmann und *R. Himml*, Das Solvosystem Phosphoroxychlorid VII. Überführungsmessungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. 12. 54) 157

Klaus J. Vetter, Zur Potentialdifferenz innerhalb der Passivschicht des Eisens. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. 1. 55.) 165

K. G. Weil und *K. F. Bonhoeffer*, Zur Passivität des Eisens in neutralen und schwach sauren Lösungen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. 2. 55.) 175

G. V. Schulz, K. v. Günner und *H. Gerrens*, Thermodynamische Untersuchungen der Beziehungen zwischen Glas, Schmelze und Lösung bei Polystyrolen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. 2. 55.) . 192

M. Kahlweit, H. Strehlow und *C. S. Hocking*, Über wäßrige Konzentrationsketten mit nichtwäßriger Zwischenphase II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. 2. 55.) 212

Eric D. Jones, David S. Burgess and *Edward S. Amis*, The Abnormal Surface Energy of Atomized Sodium Chloride. With 6 Figures. (Received 12. 3. 55.) 220

S. R. Mohanty, Inversion of the Positive Joshi Effect with 'Aging' under Discharge. With 2 Figures. (Received 21. 2. 55.) 233

F. K. Lotgering, Order-Disorder Phenomena in Iron Sulphides $Fe_{1-\delta}S$. With 2 Figures. (Received 22. 2. 55.) 238

H. Röck, Messung sehr kleiner Anilindampfdrucke. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. 3. 55.) 242

Buchbesprechung.

E. Hecker, Verteilungsverfahren im Laboratorium 246

S.-I. Mizushima, Structure of Molecules and Internal Rotation 247

Berichtigung zu Band 3, Heft 1/2 248

Heft 5 und 6

Ausgegeben im Juli 1955

M. Drechsler, G. Pankow und *R. Vanselow*, Über den Nachweis von Versetzungen beim Abbau von Wolfram-, Tantal- und Nickel-Einkristallen. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 2. 55.) 249

O. Osberghaus und *R. Taubert*, Massenspektrometrische Untersuchungen von Wandreaktionen organischer Moleküle bei hohen Temperaturen. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 2. 55.) 264

G. Kortüm, S. D. Gokhale und *H. Wilski*, Über Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumjodid in Lösungsmittelgemischen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 3. 55.) 286

Hermann Hartmann und *Horst Fischer-Wasels*, Lichtabsorption und Konstitution von Komplexionen. — 6. Mitteilung. — Über die Änderungen des Termsystems des Ni^{++}-Ions beim Einbau in tetraedrische und tetragonale Komplexe. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 3. 55.) 297

G. Meyerhoff, Über den experimentellen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl von Polystyrolen im Bereich von $M = 1000$ bis 5000000 auf Grund von Sedimentations- und Diffusionsmessungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 3. 55.) . 335

G. Meyerhoff, Über den Einfluß der Form des gelösten Moleküls auf das Viskositätsverhalten im Grenzbereich zwischen Nieder- und Hochmolekularen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. 3. 55.) . . . 346

A. Knappwost, Die magnetische Bestimmung der Form der Kohärenzbereiche bei der Ausscheidung aus übersättigten *Cu-Fe*-Mischkristallen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. 3. 55.) 364

Hermann Hartmann, Zwei Bemerkungen zur Theorie der Absorptionsspektren von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 10. 6. 55.) 376

M. Eigen und *G. Schwarz*, Ein Orientierungsfeldeffekt der elektrischen Leitung in Polyelektrolytlösungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 19. 6. 55.) 380

F. Helfferich, Berücksichtigung anhaftender Flüssigkeitsfilme bei Messungen an Ionenaustauschermembranen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 23. 6. 55.) 386

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 1—9 (1955).

Rechenschema für Folge- und Kettenreaktionen unter Berücksichtigung der Chlorknallgaskette.

Von

O. Bobleter.

Mit 2 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 26. 6. 54.)

Es wird an Hand eines Bildschemas eine Berechnung von Ketten- und Folgereaktionen durchgeführt. Das Ergebnis gilt für die Fälle, bei denen für die umsatzbestimmende Endsubstanz keine Weiterreaktion (auch keine Rückreaktion) in Frage kommt. Als Annahme wird die Konstanz der Konzentration der Reaktionsteilnehmer eingeführt. Es wird gezeigt, daß man in einfacher Form eine erste Näherung, die eine lineare zeitabhängige Funktion ist, erhält. Sie ist praktisch übereinstimmend mit den Formeln, die man nach der bekannten Rechenmethode von Bodenstein erhält und die in den Versuchen über die Chlorknallgaskette bereits experimentell geprüft sind. Die Induktionsperiode wird durch die aus der Theorie folgenden zusätzlichen e-Potenzglieder mathematisch beschreibbar.

Einleitung.

Die ersten theoretischen Arbeiten über Berechnungen von Folgereaktionen stammen von Wegscheider[1]. Zur einfacheren Darstellung des Problems wurden von ihm die Konzentrationen einer Molekelart als Funktionen anderer Molekelarten — aber nicht der Zeit — ausgedrückt. Rakowski[2] schließt seine Untersuchungen, in denen er die Einzelkonzentrationen der Folgereaktionen als Funktion der Zeit darstellt, mit der Bemerkung, daß auch schon die einfachsten Fälle zu unanwendbaren Gleichungen führen.

Seither wurde in verschiedenen Arbeiten eine Reihe von Systemen unter bestimmten Bedingungen untersucht und Lösungen dafür angegeben.

Den wesentlichen Schritt machte Bodenstein[3] durch die nach ihm benannte Methode. Sie beruht auf der Anahme, daß nach einer ver-

[1] R. Wegscheider, Z. physik. Chem. **39** (1902) 266.

[2] A. Rakowski, Z. physik. Chem. **57** (1907) 321.

[3] M. Bodenstein, Z. physik. Chem. **85** (1913) 329.

nachlässigbar kurzen Anlaufzeit sich die stationäre Konzentration der „aktiven Zwischenkörper" (X) eingestellt hat. Dann kann man die Bildungsgeschwindigkeit des Zwischenkörpers sehr nahe gleich seiner Zerfallsgeschwindigkeit setzen. Dies gestattet die Konzentration (X) selbst zu berechnen und daraus in einfacher Weise die Geschwindigkeit der Bildung des Endproduktes. Es genügt dazu die Annahme $\dot{X} \approx 0$. Der Fall $\dot{X} = 0$ läßt sich bei zwangsweise konstant gehaltenen Konzentrationen der stabilen Reaktionsprodukte verwirklichen und ist dadurch besonders einfach, vorausgesetzt daß keine Kettenverzweigung vorliegt.

Wie Bodenstein bereits betonte, gilt die Voraussetzung für die Anwendung seiner Rechenmethode nicht beim allerersten Anfang der Reaktion. Während die Bildung des Zwischenkörpers sofort mit voller Geschwindigkeit einsetzt, ist die Abreaktion zu Anfang gleich Null, da zum Zeitpunkt $t = 0$ noch kein Zwischenkörper vorhanden ist. Damit auch für den Beginn der Reaktion die Bodenstein-Methode angewendet werden kann, muß der reaktive Zwischenkörper seine maximale Konzentration in einer praktisch unmeßbar kurzen Zeit erreicht haben (vgl. Jost[5]). Die Induktionsperiode entspricht ungefähr dem Zeitintervall des Anwachsens der Zwischenkörperkonzentration von 0 bis zum Maximalwert und ist nur dann verschwindend klein, wenn der Zwischenkörper sehr schnell abreagiert, wenn er also — wie bereits durch den Namen gekennzeichnet — sehr aktiv ist.

Im allgemeinen ist bei Umsätzen mit instabilen Zwischenkörpern nur die Bruttoreaktion meßbar. Von dieser Überlegung ausgehend hat Skrabal[4] das „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten" eingeführt. Es kann bewiesen werden (Jost[5]), daß dieses Prinzip auch in der Bodenstein-Annahme enthalten ist. Neuere Arbeiten [6, 7, 8, 9] haben zum Teil die mathematische Grundlage dieser Reaktionstypen oder verschiedene interessante Teilaspekte (wie Induktionsperiode, bestimmte Reaktionsfolgen usw.) zum Inhalt. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß man mittels des Postulates der Konstanz der Reaktionsteilnehmer ohne irgend eine Annahme über die Konzentration des

[4] A. Skrabal, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936) 228; Homogenkinetik. Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1941; Mh. Chem. **64** (1934) 289; **65** (1935) 275; **66** (1935) 129; **51** (1929) 93.

[5] W. Jost, Handbuch der Katalyse, Band I, S. 114. Springer-Verlag Wien 1941.

[6] Jen Yuan Chien, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 2256.

[7] F. A. Matsen und J. L. Franklin, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 3337.

[8] B. Zwolinski und H. Eyring, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2702.

[9] S. W. Benson, J. chem. Physics **20** (1952) 1605.

Zwischenkörpers zu machen, bei einer Reaktionsfolge, deren Endprodukt keiner Rückreaktion unterliegt, auch für beliebig kleine erste Zeitintervalle den Umsatz bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit exakt berechnen kann. Dadurch kann einerseits die Induktionsperiode mathematisch erfaßt werden und es können andererseits die Grenzen der BODENSTEIN-Gleichung, die identisch ist mit dem linearen Glied unserer Lösung, festgelegt werden.

Folge- und Kettenreaktionen ohne Rückreaktion.

Für die Kinetik ist die Natur der Zwischenkörper belanglos. Maßgebend ist hingegen die Zahl der Zwischenkörper und die Wege, auf denen diese entstehen und weiterreagieren. Dieser Sachverhalt wird am besten durch ein allgemeines Bildschema dargestellt, wie es zuerst CREMER[10, 11] für die Beschreibung der Chlorknallgasreaktion vorgeschlagen hat. In Abb. 1a ist dieses Schema der Chlorknallgaskette dargestellt. In Abb. 1b ist ein entsprechendes Bild für eine dreistufige Folge in allgemeiner Bezeichnung wiedergegeben.

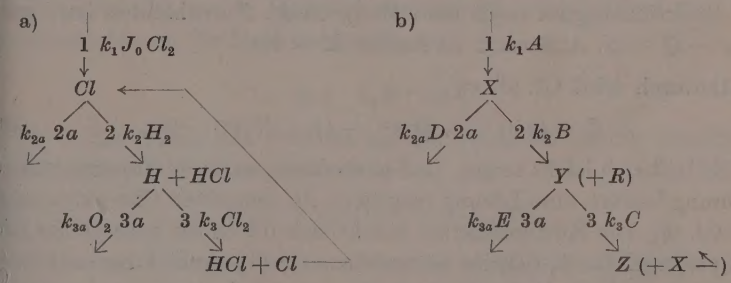


Abb. 1. a) Reaktionsschema der Chlorknallgaskette und b) einer analogen Folgereaktion mit allgemeinen Symbolen.

An Hand der Abb. 1b lassen sich die Reaktionsgleichungen für die einzelnen Zwischenkörper aufstellen. So ist die Änderung der Konzentration der Zwischenkörper (X, Y) und des Endproduktes (Z) mit der Zeit gegeben durch:

$$\dot{X} = k_1 \cdot A - (k_2 \cdot B + k_{2a} \cdot D) \cdot X, \tag{1}$$

$$\dot{Y} = k_2 \cdot B \cdot X - (k_3 \cdot C + k_{3a} \cdot E) \cdot Y, \tag{2}$$

$$\dot{Z} = k_3 \cdot C \cdot Y. \tag{3}$$

[10] E. CREMER, Z. physik. Chem. **128** (1927) 285.
[11] E. CREMER und H. MARGREITER, Z. physik. Chem. **199** (1952) 90.

Durch Einsetzen der Gl. (2) und (3) in Gl. (1) erhält man eine Gleichung, die folgende Form hat:

$$\dddot{Z} + b\ddot{Z} + c\dot{Z} = k, \tag{4}$$

wobei

$$b = (k_2 B + k_{2a} D + k_3 C + k_{3a} E),$$
$$c = (k_2 B + k_{2a} D)(k_3 C + k_{3a} E)$$

und

$$k = k_1 A \cdot k_2 B \cdot k_3 C$$

ist. Die Lösung dieser Differentialgleichung dritter Ordnung[16] lautet:

$$Z = L + M \cdot t + Q \cdot e^{qt} + N \cdot e^{nt}. \tag{5}$$

Wir setzen dabei voraus, daß $q \neq n$ ist. q und n sind dann die Lösungen der mit den Koeffizienten der Gl. (4) gebildeten quadratischen Gleichung:

$$\xi^2 + b\xi + c = 0. \tag{5a}$$

Wenn Z für $t = 0$ ebenfalls 0 ist (was immer dann der Fall ist, wenn bei Reaktionsbeginn noch kein Endprodukt Z vorhanden ist), wird $L = -Q - N$. Außerdem ist immer $M = k/c$.

Dadurch wird Gl. (5) zu

$$Z = (k/c) \cdot t + Q(e^{qt} - 1) + N(e^{nt} - 1). \tag{6}$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß auch dann, wenn Gl. (5) eine höhere Ordnung besitzt, eine Lösung resultiert, die denselben Charakter zeigt wie Gl. (6). Die Kettenreaktion macht sich durch die zusätzliche Bildung von X im k_3-Schritt bemerkbar. Gl. (1) muß daher mit dem Ausdruck $+ k_3 C \cdot Y$ erweitert werden, wodurch das

$$c = k_2 B \cdot k_3 C + k_2 B \cdot k_{3a} E + k_{2a} D \cdot k_3 C + k_{2a} D \cdot k_{3a} E$$

der Folgereaktion um $k_2 B \cdot k_3 C$ vermindert wird. In ähnlicher Weise treten, einfachen Gesetzmäßigkeiten folgend, auch andere mögliche Kettenstufen im Ausdruck c in Erscheinung.

---

[12] M. Bodenstein und W. Unger, Z. physik. Chem. **11** (1930) 253.

[12a] M. Bodenstein und W. Dux, Z. physik. Chem. **85** (1913) 297—329.

[13] N. Thon, Z. physik. Chem. **124** (1926) 327.

[14] Vgl. auch N. Semenoff, Z. Physik **48** (1928) 571; Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 43.

[15] G.-M. Schwab, Z. physik. Chem., Abt. B **8** (1930) 141.

[16] Vgl. z. B.: E. Kamke, Differentialgleichungen, Lösungsmethoden und Lösungen I, S. 105—106. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1942.

Näherungslösung.

Es ergibt sich also, daß die Konzentration des Endproduktes einer Folge ohne Rückreaktion eine Funktion ist, die ebensoviele zeitabhängige Glieder hat, als sie Reaktionsstufen aufweist. Dabei ist das erste Glied eine lineare Funktion der Zeit

$$\frac{k}{c}\,t\,,$$

während die übrigen Glieder e-Funktionen des Typus

$$P(e^{pt} - 1)$$

sind. Die erste Näherung zur Berechnung einer solchen Reaktion kann nun, wie später an einzelnen Beispielen gezeigt wird, durch Verwenden des linearen Gliedes erreicht werden.

In dem einfachen Fall der Folgereaktion ohne Rückreaktionen mit einzelnen Simultanschritten läßt sich dieses Glied zusammensetzen aus:

1. k, das immer das Produkt von allen vom Anfang direkt zum Endprodukt führenden Reaktionskonstanten, multipliziert mit den Konzentrationen der Reaktionsstoffe, ist:

$$k_1 A \cdot k_2 B \cdot k_3 C.$$

2. c, das immer das Produkt aus den Summen der für jede Stufe vorhandenen Simultanreaktionen ist:

$$(k_2 B + k_{2a} D)(k_3 C + k_{3a} E).$$

In erster Näherung läßt sich also die in Abb. 1b dargestellte Reaktion aus k und c wie folgt beschreiben:

$$Z = (k/c) \cdot t = (k_1 A \cdot k_2 B \cdot k_3 C) \cdot t/(k_2 B \cdot k_3 C + k_{2a} D \cdot k_3 C + k_2 B \cdot k_{3a} E + k_{2a} D \cdot k_{3a} E).$$

Die Kettenreaktion, die über eine Rückbildung eines instabilen Zwischenkörpers verfügt, wie sie in Abb. 1a gezeigt ist, verändert für die erste Näherung nur den Ausdruck c, in dem der Nenner dieser Umsatzgleichung — wie früher dargelegt — um $k_2 B \cdot k_3 C$ verringert wird. Diese Veränderung des Bruches bringt in der Abhängigkeit von der Zeit eine Umsatzerhöhung mit sich, was sinngemäß beim Auftreten eines Kettenschrittes auch zu erwarten ist.

Derselbe Ausdruck ergibt sich auch bei der Benutzung der von Schwab[15] angegebenen Rechenregel.

Darstellung des Gesamtumsatzes.

Zu dieser ersten Näherung (lineare Zeitfunktion) addieren sich nun die e-Potenzglieder. Die Kurve des Ausdruckes $u = Q(e^{qt} - 1)$ verläuft für ein $q < 0$ asymptotisch gegen den Wert Q, für ein $q > 0$ divergiert u mit steigendem t gegen ∞. Der erstere Fall ist (zusammen mit der ersten Näherung) in Abb. 2 dargestellt. Es wurde für $q = -1$ und $Q = 0{,}5$ angenommen. Berechnet man aus den Reaktionsdaten der Chlorknallgaskette[17] das entsprechende n, so erhält man eine so große negative Zahl, daß für das zweite e-Potenzglied eine unmeßbar

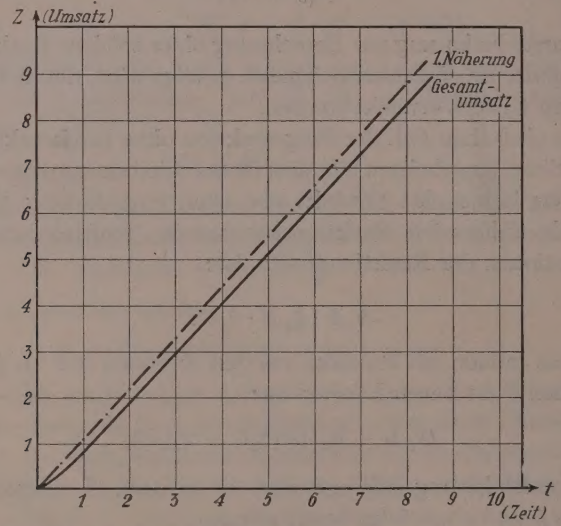


Abb. 2. Beispiel einer dreistufigen Kettenreaktion unter Annahme der Konstanz der Ausgangskonzentrationen. Erste Näherung ist eine lineare zeitabhängige Funktion. Durch Addition des e-Potenzgliedes (mit den angenommenen Werten $q = -1$ und $Q = 0{,}5$) erhält man den Gesamtumsatz. Bei der Anwendung auf die Chlorknallgaskette wird durch die angenommenen q- und Q-Werte das zweite e-Potenzglied vernachlässigbar klein.

kleine Induktionsperiode resultiert. Daher kann die zweite Näherung vernachlässigt werden. Der besprochene Fall einer dreistufigen Folge ohne Rückreaktionen unterscheidet sich durch eine mehr oder weniger deutliche Induktionsperiode von der Gradlinigkeit. Es läßt sich mathematisch zeigen, daß für diese Folge ohne Kettenschritt q und n

[17] M. Bodenstein, Hundert Jahre Photochemie des Chlorknallgases. Ber. 1942 A, 119.

negativ sind: $q = -(k_2 B + k_{2a} D)$ und $n = -(k_3 C + k_{3a} E)$. Für die Chlorknallgasreaktion mit einem einfachen Kettenschritt bleibt auch mathematisch beweisbar q und n negativ. Darüber hinaus kann man abschätzen, in welchem Verhältnis die Konzentrationen der Reaktionsprodukte und die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte zueinander stehen müssen, daß man eine Induktionsperiode noch nachweisen kann.

Für Kettenreaktionen, die keine Schritte mit Rückreaktionen besitzen, lassen sich in der genauen Darstellung der Umsatz/Zeit-Funktion zwei Fälle unterscheiden:

a) Bei unverzweigten Ketten resultiert eine Kurve, die der Abb. 2 (Gesamtumsatz) entspricht. Ob dabei die Induktionsperiode meßbar groß (wie in der Abbildung gezeichnet) oder unmeßbar klein ist, hängt, wie oben dargelegt, von den Reaktionsdaten ab. Da jede Startreaktion nur eine bestimmte Zahl von Kettenreaktionen nach sich zieht, kann die Umsatzgeschwindigkeit auch nach beliebig langen Zeiten nur einen endlichen Betrag erreichen. Für mehrfache Verzweigung gilt dieselbe Darstellung (Abb. 2), solange die Kettenlänge (x) entsprechend der von Cremer[10] abgeleiteten Gleichung

$$x = pw/(1 - pw)$$

(x = Kettenlänge, p = Zahl der Kettenverzweigungen, w = Wahrscheinlichkeit, mit der ein Ausgangsstoff bis zum Endprodukt durchreagiert) nicht unendlich (oder negativ) wird[14].

b) Wird aber der Betrag der Kettenlänge unendlich, so muß die Umsatzkurve mit wachsendem t gegen ∞ divergieren (Explosionsbedingung).

Folge- und Kettenreaktion mit Rückreaktion.

Um die Näherung des linearen Gliedes zur Berechnung von Folge- und Kettenreaktionen, die auch Stufen mit Rückreaktionen enthalten, anwenden zu können, muß man gewisse Einschränkungen festlegen:

1. Es folgt aus der Lösung der höheren Differentialgleichung nur dann ein lineares Glied, wenn die letzte, zum Endprodukt führende Stufe keine Rückreaktion hat.

2. Man kann die Nebenreaktionen (in den Simultanschritten) nur als Reaktion ohne Rückreaktion einsetzen.

Berücksichtigt man diese beiden Fälle, so lassen sich in den übrigen Stufen auch rückläufige Reaktionsschritte mitberechnen. Die

resultierende Umsatzkurve läßt sich jedoch nicht mehr aus einfachen Überlegungen, wie sie im Falle der Folgen und Ketten ohne Rückreaktion zur Abb. 2 führten, ableiten.

Induktionsperiode.

Jedes Folge- und Kettenprodukt, das über ein Zwischenprodukt gebildet wird, ist in seinem Umsatz eine Funktion der Zwischenkörperkonzentration. Da aber letztere im Zeitpunkt $t = 0$ ebenfalls null ist, muß also die Umsatztangente (dZ/dt) im Augenblick des Reaktionsstartes für jede Folge- und Kettenreaktion null sein. Dies bedeutet, daß bei all diesen Reaktionstypen eine Induktionsperiode auftreten muß. In einer Reihe von Versuchen liegt sie jedoch unter der Meßbarkeitsgrenze. Für diesen Fall läßt sich mit völlig ausreichender Genauigkeit die Bodenstein-Methode (unsere erste Näherung) anwenden. Wenn sich hingegen in der Umsatzkurve die Induktionsperiode bemerkbar macht, können zur genauen Beschreibung der Reaktionsdaten die e-Potenz-Glieder der beschriebenen Lösung eingesetzt werden. Dabei ergeben sich die Konstanten q und n wie dargelegt aus einem Gl. (5a) entsprechenden Gleichungsansatz. Die Konstanten Q und N lassen sich aus der Umsatzkurve ermitteln. Die Summe $Q + N$ ist durch den Abstand der Gesamtumsatzkurve von der ersten Näherung (Abb. 2) gegeben. Da am Ordinatenursprung, wie ausgeführt, die Ableitung für die Konzentration des Endproduktes null ist $(dZ/dt = k/c + q \cdot Q + n \cdot N = 0$; für $t = 0)$, resultiert aus der Umsatzkurve eine zweite Gleichung, wodurch man Q und N, und damit die Induktionsperiode, exakt berechnen kann.

Anwendung auf die Chlorknallgaskette.

Bei der Chlorknallgaskette ist der Reaktionsablauf gegenüber den beschriebenen Fällen noch etwas komplizierter, da das Endprodukt HCl nach zwei verschiedenen Reaktionsstufen entsteht. Entsprechend den Abb. 1a und b wird die HCl-Konzentration mit Z und R bezeichnet. Z läßt sich mit der 1. Näherung (nach Gl. (5) usw.) als $(k/c) \cdot t$ zu

$$Z = k_1 A \cdot k_2 B \cdot k_3 C \cdot t/(k_3 C \cdot k_{2a} D + k_2 B \cdot k_{3a} E + k_{2a} D \cdot k_{3a} E) \qquad (7)$$

berechnen. Durch Aufstellen der Gleichungen für $\dot{R}$, $\dot{Y}$ und $\dot{Z}$ erhält

man in analoger Weise den Wert für R. Ersetzt man auch dort die Z-Werte durch die 1. Näherung, so resultiert für die gesamte Chlorwasserstoffkonzentration:

$$HCl = Z + R =$$

$$\frac{k_1 k_2 k_3 \cdot Cl_2 \cdot H_2 \cdot Cl_2}{(k_{2a} k_3 \cdot Cl_2 \cdot O_2 + k_2 k_{3a} \cdot H_2 \cdot O_2 + k_{2a} k_{3a} \cdot O_2^2) \cdot (k_3 \cdot Cl_2 / [2 k_3 \cdot Cl_2 + k_{3a} O_2)} \cdot t, \quad (8)$$

wobei gemäß unserer Voraussetzung der Umsatz bei konstant gehaltenem Cl_2, H_2 und O_2 vor sich gehen muß. In einem geschlossenen Reaktionssystem ändert sich jedoch die Cl_2- (bzw. H_2-)Konzentration entsprechend der stöchiometrischen Beziehung $Cl_2 + H_2 = 2\,HCl$. Daß die experimentell bestätigten Formeln verschiedener Autoren unter einfachen Vernachlässigungen mit Gl. (8) in Übereinstimmung zu bringen sind, wurde von Cremer[10] gezeigt. Verläuft die Reaktion $2a$ an der Wand (D = const), so resultiert die Gleichung[12]:

$$d(2HCl)/dt = k_c\, Cl_2 \cdot H_2 \cdot Cl_2/(Cl_2 + k' \cdot H_2 \cdot O_2)$$

und als Grenzgesetz für $O_2 = 0$:

$$d(HCl)/dt = k \cdot H_2 \cdot Cl_2.$$

Verläuft $2a$ hingegen beim Stoß mit Sauerstoff ($D = O_2$), so erhält man[13]:

$$d(HCl)/dt = k \cdot Cl_2^2 \cdot H_2/((H_2 + s \cdot Cl_2) \cdot O_2),$$

woraus für $H_2 \gg s \cdot Cl_2$ die Bodenstein-Dux-Formel folgt[12a]:

$$dHCl/dt = k \cdot Cl_2^2/O_2.$$

Die Induktionsperiode ist unter den Bedingungen, unter denen normalerweise die Messungen der Chlorknallgaskette ausgeführt werden (annähernd stöchiometrische, Zimmertemperatur), so klein, daß sie für die Berechnung vernachlässigt werden kann.

Es sei mir gestattet, Herrn Dozenten Dr. G. Lochs für Ratschläge und Hinweise herzlichst zu danken.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 10—23 (1955).

Zur Elektrolyse bei konstantem Potential.

II. Untersuchungen über die Kinetik der Abscheidung einfacher Zink- und komplexer Silber-Ionen.

Von

W. Vielstich[1] und H. Gerischer[2].

Mit 11 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 23. 12. 54.)

Die in Teil I dieser Untersuchung[3] ausgeführten Überlegungen werden hier auf verschiedene Elektrodenprozesse angewendet. Dabei dienen die Messungen am System Zn-Amalgam/$Zn^{2+} \cdot aq$, dessen Kinetik bereits eingehend untersucht ist[4], zur Prüfung der Anwendbarkeit. Die Messungen am System $Ag/[Ag(NH_3)_2]^+$ und $Ag/[Ag(CN)_x]^{(x-1)-}$ konnten die Kinetik der betreffenden Elektrodenprozesse klären.

A. Versuchsanordnung.

1. Der Potentiostat.

Die Aufgabe, das Elektrodenpotential durch eine geeignete Regelschaltung konstant zu halten, ist schon verschiedentlich bearbeitet worden. Einen umfassenden Überblick über die benutzten Anordnungen findet man bei Lingane[5]. Bei den dort beschriebenen Potentiostaten handelt es sich aber stets um diskontinuierliche Regelschaltungen mit einer Regelzeit, die kaum unter $^1/_{10}$ sec herabgeht. Da wir uns gerade für den zeitlichen Stromverlauf unmittelbar nach Einstellung des gewünschten Potentials interessierten, kamen nur weit schneller regelnde Geräte für uns in Betracht. Ein solcher Potentiostat mit kontinuierlicher Regelung ist von Hodgkin, Huxley und Katz[6],

[1] Jetzt: Forschungslaboratorium der Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten.

[2] Jetzt: Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

[3] H. Gerischer und W. Vielstich, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 16.

[4] H. Gerischer, Z. physik. Chem. **202** (1953) 302.

[5] J. J. Lingane, Electroanalytical Chemistry, Interscience Publ. Inc., New York 1953.

[6] Hodgkin, Huxley und Katz, Arch. Sci. physiol. **3** (1949) 129; J. Physiology **116** (1952) 504.

sowie von SCHOEN und STAUBACH[7] entwickelt worden. Wir haben eine nach dem gleichen Prinzip arbeitende Anordnung benutzt, die hier kurz beschrieben sei. Sie wurde mit Unterstützung der letztgenannten Autoren aufgebaut, wofür wir diesen auch an dieser Stelle vielmals danken möchten.

Abb. 1 zeigt das Prinzipschaltbild der potentiostatischen Anordnung. Der wichtigste Teil ist ein in Gegentaktschaltung als Differentialverstärker arbeitender Gleichspannungsverstärker, dessen Endstufe der Elektrolysestrom entnommen wird.

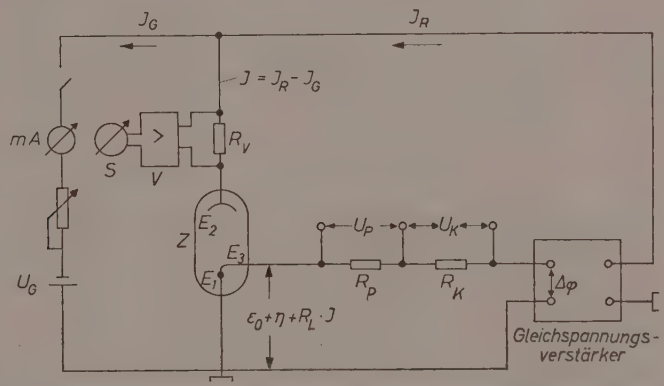


Abb. 1. Prinzipschaltbild zur Elektrolyse bei konstantem Potential mit elektronischem Potentiostaten. E_1 = Meßelektrode. E_2 = Gegenelektrode. E_3 = Vergleichselektrode. S = Schleifenoszillograph. Z = Elektrolysezelle. V = Verstärker.

Wirksam ist im Eingang des Verstärkers die Differenzspannung $\Delta\varphi$, die sich aus der Potentialdifferenz ε zwischen Meßelektrode E_1 und Vergleichselektrode E_3, sowie aus den beiden einstellbaren Spannungen U_k und U_p zusammensetzt:

$$\Delta\varphi = \varepsilon + U_k + U_p. \qquad (1)$$

Vor Beginn des Versuches wird $\Delta\varphi$ bei ausgeschaltetem Polarisationsspannungskreis ($U_p = 0$) zu Null gemacht, d. h. die Potentialdifferenz im stromlosen Zustand: $\varepsilon = \varepsilon_0$ durch U_k kompensiert. Da eine Elektronenröhre nur in einer Richtung einen Gleichstrom liefert, ist es notwendig, das Gerät bei $\Delta\varphi = 0$ auf einen günstigen Arbeitspunkt in der Mitte des Aussteuerbereiches einzustellen und den vom Gerät gelieferten Gleichstrom J_R vor dem Objekt durch einen Gegenstrom J_G zu kompensieren, so daß bei $\Delta\varphi = 0$ für das Meßobjekt $J = 0$ gilt.

Legen wir nun eine zusätzliche Polarisationsspannung U_p an den Eingang, so fließt zunächst ein großer Strom J im Polarisationskreis. Im linearen Verstärkungsbereich ist sein Betrag durch die Verstärkung V des Gleichspannungs-

[7] J. SCHOEN und K. E. STAUBACH, Regeltechnik 2, 7 (1954) 157.

verstärkers und die Steilheit S der stromliefernden Endröhren gegeben:

$$J = -VS \cdot \Delta\varphi . \tag{2}$$

$\frac{1}{VS}$ ist der wirksame Widerstand des Potentiostaten. Am Anfang ist $\Delta\varphi = U_p$. Dabei wird der Verstärker meist übersteuert sein, so daß zuerst ein konstanter Strom fließt. Durch den großen Strom wird die Elektrode sehr rasch polarisiert, mit ansteigender Überspannung: $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ sinkt die wirksame Spannung $\Delta\varphi$ fast bis auf Null ab (infolge der Stromgegenkopplung hat die an der Elektrolysezelle Z erzeugte Spannung stets das entgegengesetzte Vorzeichen von U_p):

$$|\Delta\varphi(t)| = |U_p| - |\{\eta(t)| + R_L \cdot |J(t)|\} . \tag{3}$$

Hierbei ist R_L der von der Luggin-Kapillare E_3 miterfaßte Teil des Elektrolytwiderstandes.

So wird die gewünschte Polarisationsspannung $\eta \approx U_p$ praktisch sehr rasch eingestellt bis auf eine Abweichung $\Delta\varphi_r$; das ist die Regelspannung, die den zu η gehörenden Durchtrittsstrom $J(\eta t)$ erzeugt.
Nach (3) ist

$$\Delta\varphi_r(t) = -\frac{J(\eta, t)}{V \cdot S} . \tag{4}$$

Somit ergibt sich für die Abweichung von der gewünschten Überspannung U_p im ausgeregelten Zustand nach Gl. (2) und (3):

$$|U_p| - |\eta| = \left(R_L + \frac{1}{VS}\right) \cdot |J(t)| . \tag{5}$$

Aus Gl. (5) erkennt man, daß die Abweichung des Elektrodenpotentials von der gewünschten Polarisationsspannung um so niedriger bleibt, je kleiner der wirksame Widerstand des Potentiostaten: $R_L + \frac{1}{VS}$ ist. Da R_L nicht beliebig klein gemacht werden kann, ergibt sich von diesem Gesichtspunkt als Grenze für eine noch sinnvolle Verstärkung des Gerätes

$$\frac{1}{VS} \ll R_L . \tag{6}$$

Andererseits bestimmt aber der Innenwiderstand des Potentiostaten auch die Aufladezeit τ der Elektrode mit ihrer Doppelschichtkapazität C. Aus $\tau = \frac{C}{VS}$ folgt als zweite Grenzbedingung:

$$\frac{1}{VS} \leq \left(\frac{\tau}{C}\right)_{\max} . \tag{7}$$

Der Aufladezeit ist jedoch darüber hinaus durch den Frequenzgang der gesamten Anordnung eine untere Schranke gesetzt. Die Breite des Frequenzbandes muß nach den Erfordernissen der Stabilität der Regelschaltung ausgewählt werden. Diese Frage ist von Bode[8] und Terman[9] eingehend diskutiert worden. Man muß in jedem Fall durch Einbau geeigneter Dämpfungsglieder

[8] H. W. Bode, Network Analysis and Feedback Amplifier design. New York 1949.

[9] F. E. Terman, Radio Engeneers Handbook, New York 1943.

dafür sorgen, daß die Verstärkung unter 1 abgesunken ist für alle Frequenzen, bei denen die Phasenverschiebung zwischen Eingangs- und Ausgangssignal 180° überschreitet, also aus der Gegenkopplung eine Rückkopplung wird. Da hierfür die Eingangsimpedanz eine große Rolle spielt, ist das nur von Fall zu Fall durch Anpassung an das jeweilige Meßobjekt zu erreichen.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß es nicht sinnvoll ist, die Verstärkung des Gerätes zu hoch zu treiben. In jedem Fall muß das Gerät an die auftretenden Ströme angepaßt werden. Überdimensionierung ist ebenso schädlich wie das

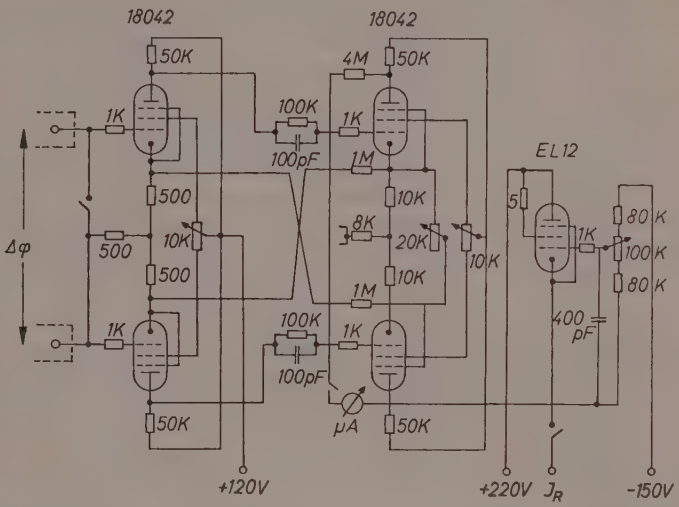


Abb. 2. Zweistufiger Gleichspannungsverstärker mit angekoppelter Endstufe.

Gegenteil. Die in der Elektroden-Impedanz auftretenden hohen Kapazitäten begrenzen im Zusammenhang mit den eben genannten Bedingungen die erreichbaren Regelzeiten auf etwa 10^{-4} sec, so daß eine frequenzgetreue Wiedergabe des Einschaltvorganges nur bis zur Bandbreite von einigen kHz möglich scheint. Allzu schnelle Veränderungen des Durchtrittsstromes lassen sich daher nicht mehr erfassen.

Der von uns benutzte Verstärker ist in Abb. 2 aufgezeichnet. Er hatte einen Verstärkungsfaktor von etwa 2000 und einen Frequenzbereich bis 50 kHz, der allerdings wegen der großen Kapazitäten im Meßobjekt zur Stabilisierung des Gerätes auf etwa 10 kHz eingeengt werden mußte. Der Strom wurde mit Hilfe eines Siemens-Schleifenoszillographen (*S*) unter Vorschalten eines Gleichspannungsverstärkers (*V*) gemessen (vgl. Abb. 1). Da der zur Strommessung dienende Widerstand R_V wenig Einfluß auf die potentiostatische Anordnung

hat[10], läßt er sich ohne Schwierigkeiten variieren und an den jeweiligen Stromfluß anpassen.

2. Die Meßzellen.

Die Messungen am *Zn*-Amalgam wurden am hängenden Amalgam-Tropfen durchgeführt in einer Anordnung, die an anderer Stelle beschrieben ist[4]. Die Tropfenoberfläche betrug etwa $4 \cdot 10^{-2} \cdot \mathrm{cm}^2$.

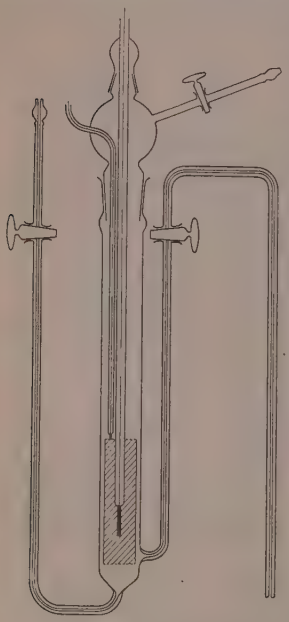


Abb. 3. Elektrolysezelle für Polarisationsmessungen an festen Elektroden.

Unsere Untersuchungen an festen Elektroden wurden in einer Glasapparatur durchgeführt, wie sie in Abb. 3 zu sehen ist. Ein *Ag*-Draht wurde in ein Glasrohr eingeschmolzen, die Einschmelzstelle des Drahtes von innen mit Polyäthylen abgedichtet. Das freie Drahtende war etwa 1 cm lang. Seine Spitze war entweder rund geschmolzen oder ebenfalls mit Glas überzogen. Die Oberfläche betrug hier etwa 0,3 cm^2. Als Gegenelektrode diente ein großes Silberblech. Zur Austreibung von Sauerstoff und zur Herstellung einer homogenen Verteilung in der Lösung nach Zugabe z. B. von *Ag*-Salzen wurde gereinigter Stickstoff eingeleitet.

3. Herstellung der Lösungen. Vorbehandlung der Elektroden.

Die Silbersalzlösung wurde durch Auflösung von Silberblech in $HClO_4$, der H_2O_2 zugesetzt war, hergestellt. Nach Verbrauch der Perchlorsäure wurde das H_2O_2 durch Kochen zersetzt. Das gleiche Verfahren konnte für das $Zn(ClO_4)_2$ verwandt werden. Als Fremdelektrolyt benutzten wir eine 1 n $NaClO_4$-Lösung, die durch Neutralisation von $HClO_4$ mit $NaOH$ gewonnen war. Als Ausgangsstoffe dienten *pa*-Chemikalien und bidestilliertes Wasser.

[10] R_V geht nur in die Eingangs-Gegenkopplung ein und beeinflußt daher den Frequenzgang etwas.

Das Zn-Amalgam wurde durch kathodische Abscheidung von Zn^{++} aus $Zn(ClO_4)_2$-Lösung am Quecksilber hergestellt. Das Amalgam enthielt etwa 1 Molprozent Zink.

Die Silberelektroden wurden vor jeder Messung nach einem chemischen Verfahren poliert[11]. Anschließend wurden die Elektroden in Perchlorsäure und bidestilliertem Wasser abgespült. Als Silbermetall wurde Feinsilber (Heraeus 99,99) verwandt.

B. Entladung einfacher Zn^{2+}-Ionen am Zn-Amalgam.

1. Strom-Zeit-Verlauf.

Zur Überprüfung der im theoretischen Teil abgeleiteten Formeln für den Strom-Zeit-Verlauf eignet sich ein System, an dem nur eine

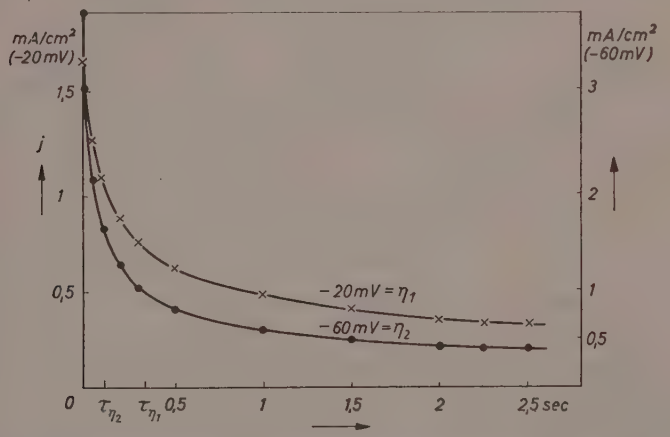


Abb. 4. Strom-Zeit-Verlauf bei potentiostatischer Polarisation an Zn-Amalgam/Zn^{2+} in 1 m $NaClO_4$-Lösung als Fremdelektrolyt. Zn^{2+}-Konzentration: $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ m. Die linke Ordinatenbeschriftung bezieht sich auf $\eta = -20$ mV, die rechte auf $\eta = -60$ mV.

einfache Kopplung von Durchtritts- und Diffusionspolarisation zu erwarten ist. Dieses ist bei Zinkamalgam in einfacher Zn^{++}-Ionenlösung der Fall.

Der Strom-Zeit-Verlauf $j(t)$ an einem Zinkamalgam-Tropfen bei potentiostatischer Polarisation des Systems Zn-Amalgam/$Zn(ClO_4)_2$

[11] Vgl. H. Gerischer und R. P. Tischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 58 (1954) 819.

in 1 m $NaClO_4$-Lösung ist für zwei verschiedene Überspannungen ($\eta = -20\,mV$, $\eta = -60\,mV$) in Abb. 4 aufgezeichnet. Die Kurve entspricht recht gut dem in Abb. 1a bzw. Formel (8) des Teils I dieser Arbeit errechneten Verlauf.

In unseren theoretischen Betrachtungen hatten wir gefunden, daß für kleine Zeiten nach Einschalten der Überspannung die Entladung

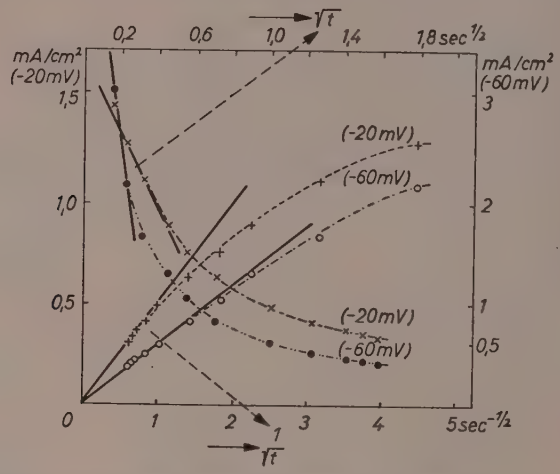


Abb. 5. Auftragung des Polarisationsstromes aus Abb. 4 gegen $\sqrt{t}$ und gegen $\frac{1}{\sqrt{t}}$.

bestimmend und ein linearer Abfall des Stromes mit $\sqrt{t}$ zu erwarten ist. Nach der Zeit τ, die durch die Relation (I, 14)

$$j(\tau) = 0{,}427\, I_d$$

gegeben ist, sollte die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmend werden und die Kurve übergehen in einen Verlauf prop $\frac{1}{\sqrt{t}}$. Zum Vergleich mit der Theorie haben wir daher die Kurven der Abb. 4 in Abb. 5 noch einmal gegen $\sqrt{t}$ und $\frac{1}{\sqrt{t}}$ aufgetragen. Die Einmündung in den linearen Verlauf mit $\frac{1}{\sqrt{t}}$ ist gut zu erkennen. Wie zu erwarten, weicht der Verlauf der Kurve bei der größeren Polarisationsspannung früher vom Gang mit $\sqrt{t}$ ab und geht auch schneller in den Gang mit $\frac{1}{\sqrt{t}}$ der reinen Diffusion über. Bei größerem negativem Strom verarmt der Elektrolyt

vor der Elektrode schneller an Zn^{++}-Ionen; die Diffusion bestimmt daher früher die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion.

Der Gang mit $\sqrt{t}$ für kleine Zeiten ist ebenfalls zu erkennen, wenn auch weniger gut. Letzteres liegt daran, daß die Auswertung der Aufnahmen für Zeiten $t \ll 10^{-1}$ sec mit der verwendeten Oszillographenschleife schwierig wurde. Wir waren hier mit unserer Anordnung an der Grenze der Auflösbarkeit des Einschaltvorganges, weil der diffusionsbedingte Stromabfall zu rasch erfolgt. Die erzielte Auflösung des Zeitverlaufes, die sich noch verbessern läßt, genügte jedoch, um die Größe des Anfangsstromes $j(t = 0) = I_a(\eta)$ und damit die Geschwindigkeit der reinen Entladungsreaktion durch Extrapolation für $t \to 0$ mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

2. Ermittlung der kinetischen Daten.

a) „Reine" Stromspannungskurve.

Die allein durch Entladungshemmung verursachte Stromspannungskurve erhält man nach den Ausführungen in Teil I durch Bestimmung des Anfangsstromes I_a bei verschiedenen Überspannungen. In Abb. 6 ist eine so gewonnene Anfangs-Stromspannungskurve dargestellt. Der stark unsymmetrische Verlauf deutet auf einen von 0,5 wesentlich verschiedenen Durchtrittsfaktor α.

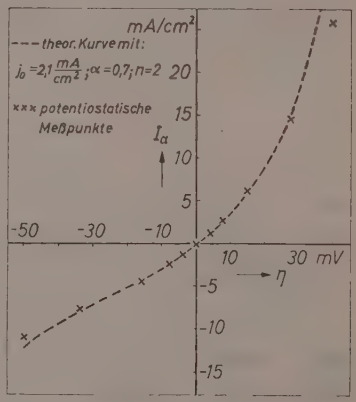


Abb. 6. Anfangs-Stromspannungskurve an Zn-Amalgam/Zn^{2+} in 1 m $NaClO_4$-Lösung bei 0° C. Gleichgewichtspotential: — 1086 mV gegen Kalomel. Zn^{2+}-Konzentration: $6 \cdot 10^{-3}$ m.

Für die Auswertung des zeitlichen Stromverlaufes zur Bestimmung der Anfangsstromstärke ergab sich kein wesentlicher Unterschied zwischen einer linearen Extrapolation der Anfangsspitze des Stromes gegen $\sqrt{t} \to 0$ und dem in Teil I erläuterten Verfahren durch Vergleich mit dem Verlauf für reine Diffusion.

b) Berechnung von j_0 und α.

Die Austauschstromdichte j_0 und der Durchtrittsfaktor α sind durch die Form der reinen Stromspannungskurve eindeutig bestimmt, wie aus Gl. (I,3) zu ersehen ist. Aus der Neigung beim Gleichgewichtspotential

erhält man nach (I,19) unmittelbar j_0, und zwar ergibt sich in unserem Beispiel nach Abb. 6:

$$j_0 = 2{,}1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Den Wert α wollen wir durch Vergleich der gemessenen reinen Stromspannungskurve mit einer nach Gl. (I,3) berechneten bestimmen. Die gestrichelte Kurve der Abb. 6 entspricht der theoretischen Kurve bei Annahme von $\alpha = 0{,}7$. Die gute Übereinstimmung mit den Meßpunkten im ganzen Bereich zeigt, daß wir durch das obige Extrapolationsverfahren wirklich die Stromspannungskurve der reinen Entladungshemmung erhalten haben. Die geringen Abweichungen bei hoher Überspannung beruhen wahrscheinlich auf der unzureichenden Leistung des verwendeten Potentiostaten. Nach den früher[4] unter ähnlichen Bedingungen mit der Wechselstrommethode erhaltenen Messungen sollte man bei gleichen Konzentrationen folgende Werte für α und j_0 erwarten:

$$\alpha = 0{,}76 \qquad \text{und} \qquad j_0 = 1{,}7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Damit stimmen die hier gewonnenen Werte innerhalb der sonstigen Vergleichbarkeit befriedigend überein.

C. Entladung komplexer Ag^+-Ionen.

1. Komplexe mit Cyanid.

Die Entladung komplexer Ionen erfolgt im allgemeinen nicht über den vorherigen Zerfall in die einfachen hydratisierten Ionen, sie muß vielmehr kinetisch als eine direkte, höhermolekulare Reaktion an der Phasengrenze behandelt werden[12]. Das bestätigen auch die hier beschriebenen Untersuchungen an festen Silberelektroden.

In Cyanidlösung tritt eine Reihe verschiedener Komplexe auf. Unter unseren Versuchsbedingungen lag in der Lösung überwiegend der Komplex $[Ag(CN)_3]^{2-}$ vor.

Ist der entladungsbestimmende Schritt:

$$Ag^+ + \nu \cdot CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_\nu^{(\nu-1)-} + e^-,$$

so gilt nach (I,17a) für die Austauschstromdichte die Beziehung

$$j_0 = {}^0j \cdot [Ag^+]^{(1-\alpha)} \cdot [CN^-]^{\nu(1-\alpha)} \cdot [Ag(CN)_\nu^{(\nu-1)-}]^{\alpha}.$$

Mit der Nernstschen Beziehung für das Gleichgewichtspotential ε_0 der Elektrode folgt für die Abhängigkeit der Austauschstromdichte

[12] H. Gerischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 57 (1953) 604.

von der Cyanidkonzentration bei konstanter Ag^+-Gesamtkonzentration[13]

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [CN^-]} = \nu + \frac{\alpha}{\Phi} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \ln [CN^-]}; \quad \Phi = \frac{RT}{F}.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung können wir bei bekanntem Durchtrittsfaktor α die gesuchte Koordinationszahl ν des zur Entladung kommenden Komplexes bestimmen.

Die Anfangs-Stromspannungskurve wurde in gleicher Weise wie beim Zink bestimmt. Eine Messung bei hoher CN^--Konzentration ist in Abb. 7 wiedergegeben. Die Kurve entspricht sehr gut dem theoretischen Verlauf für eine Entladungsreaktion mit dem Durchtrittsfaktor $\alpha = 0{,}5$.

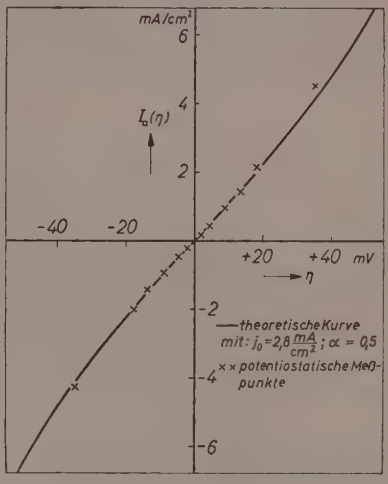


Abb. 7. Anfangs-Stromspannungskurve des Systems $Ag/[Ag(CN)_x]^{(x-1)-}$ in $KCN + KCl$-Lösung bei 24° C. CN^--Konzentration: 1 m. Ag^+-Gesamtkonzentration: $2{,}8 \cdot 10^{-2}$ m. Gleichgewichtspotential: — 810 mV gegen n-Kalomel-Elektrode.

Zur Analyse des Reaktionsmechanismus haben wir j_0 aus der Steilheit der Anfangs-Stromspannungskurven beim Gleichgewichtspotential für verschiedene CN^--Konzentrationen errechnet. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 8 in logarithmischem Maßstab gegen die CN^--Konzentration aufgetragen.

Der Verlauf der Kurve deutet auf das Nebeneinander zweier verschiedener Entladungsschritte hin. Aus der Steilheit der geraden Kurventeile und der experimentell gefundenen Beziehung zwischen Gleichgewichtspotential und CN^--Konzentration:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \ln [CN^-]} = -3,$$

(d. h., $[Ag(CN)_3]^{2-}$ ist der in der Lösung vorherrschende Komplex), folgt für $[CN^-] > 2 \cdot 10^{-1}$ m:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [CN^-]} = 0{,}44 = \nu - 3 \cdot \alpha.$$

Nach Abb. 7 ist unter diesen Bedingungen $\alpha = 0{,}5$ und damit

[13] H. Gerischer, Z. physik. Chem. **202** (1953) 292.

$\nu = 1{,}94$, d. h. also $\nu = 2$. *Die Entladung erfolgt bei hoher CN^--Konzentration bevorzugt über $[Ag(CN)_2]^-$.*

Bei niederer CN^--Konzentration ergab sich aus der Anfangs-Stromspannungskurve, die in Abb. 9 gezeichnet ist, als Wert für den Durchtrittsfaktor: $\alpha' = 0{,}44$. Damit erhält man aus Abb. 8 unter diesen Bedingungen:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [CN^-]} = -0{,}26 = \nu' - 3 \cdot 0{,}44$$

$$\nu' = 1{,}06,$$

d. h. *bei $[CN^-] < 10^{-1}$ m erfolgt die Entladung bevorzugt über $[AgCN]$.*

Interessant ist ein Vergleich dieser Ergebnisse mit Wechselstrommessungen am System Cd-Amalgam/CN^--Lösung [12], wo bei hoher CN^--

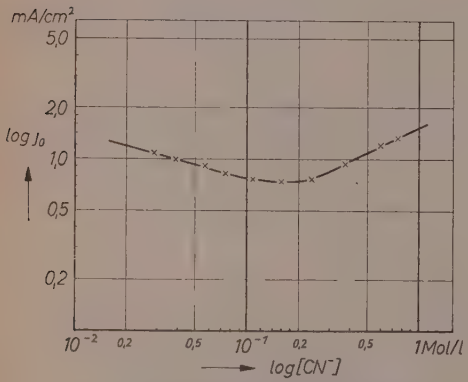


Abb. 8. Abhängigkeit der Austauschstromdichte in $KCN + KCl$-Lösung von der CN^--Konzentration bei konstanter Ionenstärke und konstanter Ag^+-Gesamtkonzentration ($[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ m).

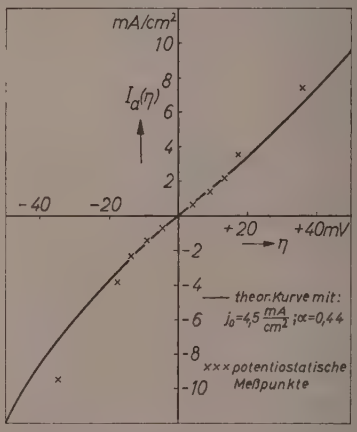


Abb. 9. Anfangs-Stromspannungskurve an $Ag/[Ag(CN)_x]^{(x-1)-}$ in $KCN^- + KCl$-Lösung bei 24° C. CN^--Konzentration: $3 \cdot 10^{-2}$. Ag^+-Gesamtkonzentration: 10^{-2} m. Gleichgewichtspotential: — 628 mV gegen n-Kalomel-Elektrode.

Konzentration ($[CN^-] > 10^{-1}$ m) ebenfalls der Komplex mit größerer Koordinationszahl bevorzugt entladen wird. Die dort ausgeführte Deutung des Kurvenverlaufs trifft zweifellos auch hier zu. Die Konkurrenz zwischen Stoßzahl und potentialabhängiger Aktivierungsenergie in der Geschwindigkeit des Ionenaustritts begünstigt bei hoher Konzentration des Komplexbildners die Bildung bzw. Entladung des Komplexes mit höherer Koordinationszahl.

2. Ag^+-Komplexe mit Ammoniak.

Die in ammoniakalischer Lösung erhaltenen Anfangs-Stromspannungskurven entsprechen dem theoretisch zu erwartenden Verlauf nicht so gut. Abb. 10 gibt ein Beispiel dafür[14].

Die Kurve verläuft in Nähe des Gleichgewichtspotentials zu flach. Vermutlich liegt das an der Mitwirkung einer Hemmung des Gitter-

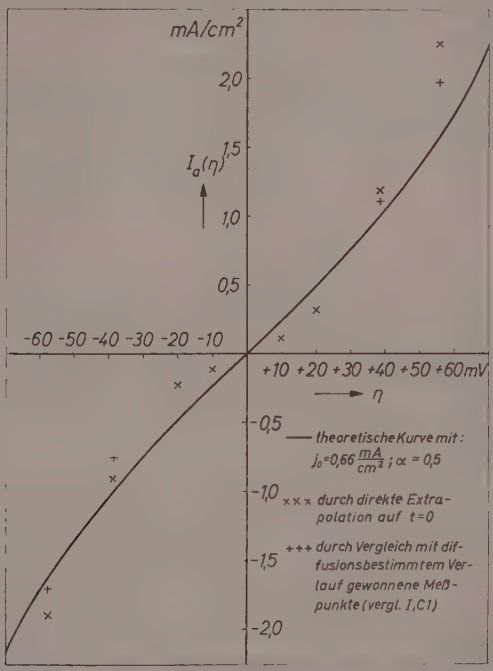


Abb. 10. Anfangs-Strom-pannungskurve an $Ag/[Ag(NH_3)_2]^+$ in NH_3 + $NaClO_4$-Lösung bei 24° C. NH_3-Konzentration: 1,8 m · Ag^+-Gesamtkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ m. Gleichgewichtspotential — 108 mV gegen n-Kalomel-Elektrode.

[14] Der Unterschied zwischen den durch direkte Extrapolation und den durch Vergleich mit dem Verlauf für reine Diffusion ermittelten Anfangsstromdichten beruht vermutlich auf der Wirkung der Oberflächenrauhigkeit der festen Elektrode. Da für die Diffusion die geometrische Oberfläche bestimmend wird, sobald die Eindringtiefe der Konzentrationswelle groß ist gegenüber den Rauhigkeiten der wahren Oberfläche, müssen die Ströme an einer festen Elektrode zeitlich stärker abnehmen als den Voraussetzungen der Rechnung in Teil I entspricht. So werden die auf den diffusionsbestimmten Stromverlauf bezogenen I_a-Werte kleiner.

aufbaues bzw. -abbaues bei kleinen Überspannungen. Bei größerem η sollte eine solche Gittereinbau-Hemmung durch Entstehen neuer Kristallkeime aufgehoben werden. Das erklärt die wachsende Steilheit der Stromspannungskurve. Derartige Abweichungen von der Gestalt der Stromspannungskurve für reine Entladung kann man schon in Abb. 9 erkennen. Sie traten in erhöhtem Ausmaß bei Messungen in einfacher Ag^+-Ionenlösung auf. Eine genaue Analyse dieser Befunde bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Für die Ermittlung des Entladungsmechanismus des $[Ag(NH_3)_2]^+$-Ions war die beim Cyanid-Komplex angewendete Methode bei dieser Sachlage nicht anwendbar. Wir benutzten deshalb das andere, speziell

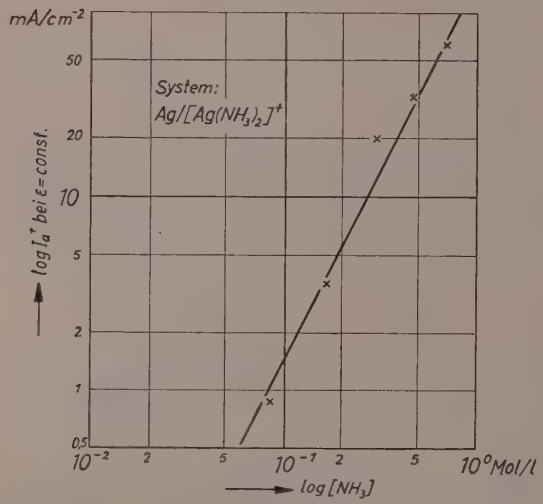


Abb. 11. Abhängigkeit des anodischen Anfangs-Teilstromes von der NH_3-Konzentration bei konstantem Potential: $\varepsilon = +165$ mV gegen n-Kalomel-Elektrode. Temperatur: 24° C. Ag^+-Gesamtkonzentration: 10^{-2} m.

auf die potentiostatische Meßmethode zugeschnittene und in Teil I erläuterte Verfahren, bei dem man nicht auf Messungen in Gleichgewichtsnähe angewiesen ist.

Dieses Verfahren beruht auf dem Vergleich des anodischen Teilstroms der reinen Entladung bei gleichen Elektrodenpotential unter Variation der Konzentration des Komplexbildners. In diesem kon-

kreten Fall gilt für den Durchtrittsstrom nach (I,21):

$$j = k^+ [Ag] \cdot [NH_3]^\nu \cdot e^{\frac{\alpha}{\Phi}\varepsilon} - k^- [Ag(NH_3)_\nu^+] \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)}{\Phi}\varepsilon}$$
$$= \quad I_a^+. \qquad\qquad - \quad I_a^-.$$

Bei konstantem ε ergibt sich daraus:

nach (I,22)

$$I_a^+ \sim [NH_3]^\nu$$

und (I,23)

$$\frac{\partial \log I_a^+}{\partial \log [NH_3]} = \nu.$$

Den anodischen Anfangs-Teilstrom I_a^+ berechnet man aus der gemessenen Stromdichte I_a nach (I, 3) zu:

$$I_a^+ = \frac{I_a}{1 - e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\Phi}}}. \qquad \text{(I,25)}$$

In Abb. 11 ist aus einer derartigen Meßreihe $\log I_a^+$ gegen $\log [NH_3]$ aufgetragen. Aus der Steilheit der eingezeichneten Geraden folgt $\nu = 2$. In dem betrachteten Konzentrationsbereich ist also $[Ag(NH_3)_2]^+$ der bevorzugt zur Entladung kommende Komplex.

Die Entladung von Ag^+_{aq}-Ionen spielt auch hier praktisch keine Rolle.

In diesem Fall erfolgt die Entladung des vorherrschenden Komplexes direkt ohne vorherigen Zerfall in Zwischenprodukte. Die zur Klärung dieser Reaktion angewandte Methode empfiehlt sich durch ihre einfache Auswertbarkeit ganz besonders für alle Prozesse mit nicht zu kleiner Entladungshemmung.

Für die Unterstützung dieser Untersuchung möchten wir Herrn Prof. K. F. Bonhoeffer herzlich danken.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 24—35 (1955).

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an einigen Pyridinen und deren *N*-Oxyde.

Von

G. Costa und P. Blasina.

(Eingegangen am 23. 12. 54.)

In einer früheren Arbeit[1] wurde über das I.R.-Spektrum des Pyridin-*N*-oxyds berichtet. Diese Untersuchungen wurden weitergeführt, so daß die Lage der *NO*-Valenzschwingung sicherer festgelegt werden kann. Die Untersuchungen an den substituierten Pyridin-*N*-oxyden sind begonnen worden, da eine Interpretation der Verschiebung der *NO*-Bande als Effekt einer Konjugation es gestattet, unsere Kenntnis der elektronischen Struktur der *N*-Oxyde zu erweitern.

Vergleich der substituierten Pyridine.

In Tab. 1 sind die Absorptionsfrequenzen von 4-Chlor-Pyridin, 4-Nitro-Pyridin und von 4-Methoxy-Pyridin zusammengestellt. Die Spektren sind entweder im festen Zustand oder in CS_2-Lösung aufgenommen. Im folgenden werden die Frequenzen der einzelnen Schwingungen miteinander verglichen.

Die beiden Banden des Pyridins bei 1599 und 1583 cm^{-1} müssen nach ihrer Intensität den Valenzschwingungen 8a und 8b des Ringes zugeordnet werden. Beide Banden sind nach den Auswahlregeln infrarotaktiv[2].

Im 4-Chlor-Pyridin entspricht diesen beiden Schwingungen eine einzige Bande bei 1572 cm^{-1}, dagegen treten im Spektrum des 4-Methoxy-Pyridin zwei bei 1599 und 1578 cm^{-1} und des 4-Nitro-Pyridin zwei auf bei 1609 und 1578 cm^{-1}. Alle diese Banden sind sehr intensiv.

[1] G. Sartori, G. Costa, P. Blasina, -*N*-ossido di piridina. Il legame *N-O* nello spettro infrarosso. Vorgelegt beim VII. Nationalen Kongreß der reinen und angewandten Chemie, Genua, 30. Mai 1954.

[2] Nach anderen Autoren (4) zeigt das Pyridin in diesem Bereich drei Banden von 1594, 1580, 1570 cm^{-1}. Die erste ist eine Kombinationsbande, die anderen entsprechen dem Typ 8a und 8b.

Eine Bande des 4-Nitro-Pyridins bei 1525 cm^{-1} ist der unsymmetrischen Valenzschwingung der Nitrogruppe zuzuordnen.

Die beiden *C-C*-Valenzschwingungen 19a und 19b, die beim Pyridin bei 1482 und 1440 cm^{-1} liegen, entsprechen einer einzigen Bande des 4-Chlor-Pyridins bei 1486 cm^{-1} oder vielleicht den beiden Banden bei 1486 und 1412 cm^{-1}. Beim 4-Methoxy-Pyridin dagegen treten im gleichen Bereich vier Banden 1504, 1461, 1445 und 1421 cm^{-1} auf, wovon zwei den Banden des Pyridins zuzuordnen sind, während die anderen beiden auf die symmetrische und asymmetrische CH_3-Deformationschwingung[3] entfallen. Das 4-Nitro-Pyridin weist im Bereich von 1500—1400 cm^{-1} keine Absorption auf.

Der Frequenzbereich von 1400—1300 cm^{-1} ist arm an Banden. Nach Kline und Turkevich[4] liegen im Spektrum des Pyridins in diesem Gebiet nur Kombinationsbanden und keine Grundschwingungen. Corrsin, Fax und Lord[5] dagegen ordnen die Bande bei 1375 cm^{-1} der Schwingung 14 zu. Außerdem findet sich hier als stärkste Absorption die symmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe, die im Spektrum des 4-Nitro-Pyridins bei 1350 cm^{-1} liegt.

Bei 4-Methoxy-Pyridin erscheint eine starke Bande bei 1290 cm^{-1}, die auf Grund der Frequenzlage und der Intensität in Analogie zu den aromatischen Äthern der $-OCH_3$-Gruppe zuzuschreiben ist[6].

Bei allen untersuchten Verbindungen tritt eine Bande zwischen 1217 und 1204 cm^{-1} auf, die man in Zusammenhang mit den *CH*-Schwingungen in der Ebene 3 und 9a[5] bringen kann. Eine weitere Bande mittlerer Intensität zeigen die Derivate zwischen 1240 und 1222 cm^{-1}, die möglicherweise durch Aufspaltung der Schwingungen 3 und 9a entstanden ist.

Die Banden des Pyridins im Spektralbereich von 1200—990 cm^{-1} sind von anderen Autoren[3, 5] diskutiert worden. In Tab. 1 sind sowohl die Zuordnungen von Kline und Turkevich als auch die von Corrsin, Fax und Lord enthalten. Ebenso sind die von den genannten Autoren gemessenen Frequenzen tabelliert.

Bei den untersuchten Derivaten treten im Bereich von 1200—990 cm^{-1} mehr Banden auf als im Spektrum des Pyridins, die teilweise sehr nahe

[3] H. M. Randall, N. Fuson, R. G. Fowler und J. R. Dangall, Infrared determination of organic structure. Van Nostrand, New York.

[4] C. H. Kline und J. Turkevich, J. chem. Physics **12** (1944) 30.

[5] L. Corrsin, B. Y. Fax und R. C. Lord, J. chem. Physics **21** (1953) 1170.

[6] N. Colthup, J. Amer. opt. Soc. **40** (1950) 397—400.

Tabelle 1.

Pyridin	4-Chlor-Pyridin		4-Methoxy-Pyridin		4-Nitro-Pyridin		Zuordnung		
flg. (**)	flg. (++)	CS_2-Lsg. (++)	flg. (++)	CS_2-Lsg. (++)	fest (++)	CS_2-Lsg. (++)	Substituent	Pyridin (a)	Pyridin (b)
		981 (20)							
990 (100)	994 (14)	996 (80)	999 (38)	989 (36)	995 (36)	990 (17)		1 (992)	1 (990)
1032 (100)	1008 (15)		1004 (34)		1048 (28)			12 (1029)	12 (1028)
									18b (1037)
			1031 (93)	1037 (92)			— OCH_3		
1068 (90)	1066 (28)	1066 (64)	1095 (6)	1087 (3)	1060 (15)	1057 (19)		18b, 18a (1068)	17a (1061)
					1072 (19)				
1148 (70)	1108 (44)	1105 (100)	1156 (6)	1152 (3)	1089 (15)			15 (1148)	9a, 15 (1139)
	1136 (21)	1133 (47)	1183 (11)	1179 (7)	1121 (26)	1123 (7)			
1217 (66)	1215 (17)	1209 (37)	1213 (87)	1209 (87)	1204 (28)	1208 (8)		9a, 3 (1217)	3 (1210)
	1223 (15)	1219 (32)	1242 (23)	1238 (27)	1221 (35)	1219 (12)			
					1233 (30)	1231 (21)			
			1290 (97)	1282 (100)			— OCH_3		
1296* (7)		1302 (5)							
	1322 (9)	1335 (15)	1335 (13)						
					1350 (100)	1349 (100)	symm. NO_2 Valenzschwing.		

1357							
				1369 (58)	1362 (19)		
1375						14 (1375)	(1376) (*)
1440 (100)	1412 (66)		1421 (50)			19b (1439)	19b (1440)
			1445 (47)	1400 (41)		symm. und unsymm. —CH_3-Deformationsschwingungen	
			1461 (46)				
1482 (90)	1486 (67)		1504 (83)	1515 (37)		19a (1482)	19a (1485)
				1525 (37)		unsymm. NO_2-Valenzschwingungen	
				1542 (100)			
	1572 (100)		1578 (83)	1578 (30)		8b (1572)	8b (1570)
1583 (100)						8a (1580)	8a (1580)
1599 (100)			1599 (100)	1609 (17)			(1594) (*)

(a) Nach Corssin, Fax and Lord.
(b) Nach Kline und Turkevich.
(*) Kombinationsbanden.
(**) Relative Intensität in bezug auf die stärkste Bande (= 100).

beieinander liegen. Diese Tatsache könnte von Aufspaltungen zweier Schwingungen herrühren, die beim Pyridin nicht getrennt werden. Die Absorption der Schwingung 1 liegt bei Pyridin und den Derivaten in einem Intervall von 10 cm^{-1} um 990 cm^{-1}; dagegen scheint eine sichere Zuordnung der anderen Banden in diesem Bereich nicht möglich.

Die Bande bei 1031 cm^{-1} im Spektrum des 4-Methoxy-Pyridins wird auf Grund von Intensität und Lage der Substituentengruppe zugeschrieben.

Vergleiche der Pyridin-*N*-Oxyde.

In Tab. 2 sind die Frequenzen und Zuordnungen des Pyridin-*N*-Oxydes und drei seiner parasubstituierten Derivate (-NO_2, -*Cl*, -OCH_3) analog der Tab. 1 aufgestellt.

Die Bande 1606 cm^{-1} des Pyridin-*N*-Oxyds muß wohl einer Ring-Valenzschwingung zugeordnet werden. Ihr entsprechen die Banden bei 1625 cm^{-1} des 4-Methoxy-Pyridin-*N*-Oxyds und bei 1607 cm^{-1} des 4-Nitro-Pyridin-*N*-Oxyds, dagegen konnte im Spektrum des 4-*Cl*-Pyridin-*N*-Oxyds diese Absorption nicht nachgewiesen werden.

Die bei 1464 cm^{-1} auftretende Bande des Pyridin-*N*-Oxyds findet ein Gegenstück bei 1475 und 1448 cm^{-1} für 4-*Cl*-Pyridin-*N*-Oxyd und 1501 und 1439 cm^{-1} für 4-Methoxy-Pyridin-*N*-Oxyd sowie bei 1461 cm^{-1} für 4-Nitro-Pyridin-*N*-Oxyd. Bei letztgenanntem Derivat wird die Absorption bei 1512 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung der NO_2-Gruppe zugeordnet.

Von den beiden Banden im Nitroderivat bei 1367 und 1348 cm^{-1} im festen Zustand und bei 1364 und 1337 cm^{-1} in CS_2-Lösung muß — nach der Intensität zu schließen — die niederfrequente der asymmetrischen NO_2-Valenzschwingung entsprechen. Die drei Banden, die in 4-Methoxy-Pyridin-*N*-Oxyde bei 1319, 1303 und 1293 cm^{-1} auftreten und deren letzte sehr stark ist, könnten vielleicht der OCH_3-Gruppe zugeordnet werden, wenn man den Einfluß der *NO*-Gruppe auf die Methoxy-Gruppe betrachtet.

Die Frequenz des festen Pyridin-*N*-Oxyds bei 1242 spaltet in CS_2-Lösung in 1274 und 1270 cm^{-1} auf. Sie findet ihr Gegenstück in der stärksten Bande des Spektrums bei allen Derivaten und wird der *NO*-Valenzschwingung zugeordnet.

Die im Pyridin-*N*-Oxyd auftretenden Frequenzen 1174 und 1151 cm^{-1} entsprechen ebenso intensiven aber nach höheren Frequenzen verschobenen Banden in den Spektren der festen Derivate und

Pyridin-*N*-Oxyd		4-Chlor-Pyridin-*N*-Oxyd		4-Methoxy-Pyridin-*N*-Oxyd			4-Nitro-Pyridin-*N*-Oxyd		Zuordnung
fest (++)	CS_2-Lsg. (++)	fest (++)	CS_2-Lsg. (++)	geschmolzen (++)	fest (++)	CS_2-Lsg. (++)	fest (++)	CS_2-Lsg. (++)	
1017 (73)	1014 (45)			1025 (71)	1020 (32)	1023 (44)	1019 (17)	1022 (11)	
					1034 (24)	1034 (60)			— OCH_3 (c)
1031 (8)		1044 (24)	1032 (8)						
1072 (22)			1087 (2)	1092 (19)			1097 (39)		
1110 (18)		1117 (28)	1114 (8)				1123 (53)	1117 (50)	
1151 (29)	1164 (34)	1192 (76)	1165 (29)	1172 (38)	1169 (40)	1164 (12)	1171 (39)	1167 (9)	
1174 (68)	1185 (13)	1221 (43)	1203 (3)		1177 (48)		1176 (35)		
1205 (41)			1216 (2)						
	1234 (11)								
1242 (100)	1270 (100)	1246 (100)	1271 (100)	1222 (90)	1207 (92)	1214 (24)	1271 (100)	1287 (18)	*NO*-Valenz-
	1274 (90)				1232 (32)	1238 (100)	1285 (57)	1304 (100)	schwingung
1322 (8)				1292 (67)	1293 (68)	1285 (24)	1293 (28)		
					1302 (32)				— OCH_3 (c)
					1319 (16)				
							1348 (96)	1337 (64)	symm. NO_2-Va-
							1367 (32)	1354 (19)	lenzschwingung
1464 (60)		1448 (47)		1440 (43)	1439 (64)		1462 (35)		
		1475 (66)							
				1493 (100)	1501 (100)				unsymm. NO_2-
									Valenzschwing.
							1512 (64)		
							1590 (32)		
1606 (28)				1625 (33)			1607 (35)		

(**) Relative Intensität in bezug auf die stärkste Bande (= 100).

etwas weniger verschobenen in den Spektren der in CS_2 gelösten Substanzen.

Im Bereich von 1220—1140 cm^{-1} liegt nur eine Absorption des Pyridins, eine *CH*-Schwingung in der Ebene bei 1148 cm^{-1}. Zwischen 1120 und 1000 cm^{-1} finden sich für alle Derivate des Pyridin-*N*-Oxyds 2 oder 3 Banden, deren Lage jedoch nicht so charakteristisch ist, daß man irgendwelche Parallelen ziehen könnte. Zu vermerken ist jedoch, daß das 4-Methoxy-Pyridin-*N*-Oxyd sowohl im festen Zustand als auch in Lösung bei 1034 und 1020 cm^{-1} 2 ziemlich intensive Banden zeigt. Eine davon ist einer Schwingung der OCH_3-Gruppe zuzuschreiben.

Wie aus dem Vergleich der Spektren hervorgeht, ist die Analogie zwischen den Banden des Pyridins und denen der parasubstituierten Derivate befriedigend. Der Unterschied zwischen den Spektren der festen, flüssigen und gelösten Substanzen liegt im allgemeinen innerhalb der experimentellen Fehler. Ein Vergleich der Banden der Pyridine mit denen ihrer *N*-Oxyde ist noch möglich, wenngleich auch weniger befriedigend. Sowohl bei den parasubstituierten Pyridinen wie bei den analogen *N*-Oxyden ist es möglich, die Banden des OCH_3- und NO_2-Substituenten festzulegen. Die *C-Cl*-Bande tritt im untersuchten Bereich nicht auf, sie liegt wahrscheinlich bei ca. 800 cm^{-1} (Colthup l. c.).

Die Verschiebung der *NO*-Bande, welche bei allen Derivaten beim Übergang vom festen Zustand zur Lösung auftritt, kann als Folge einer geringen, zwischenmolekularen Wechselwirkung erklärt werden.

Diskussion.

Die spektroskopische Untersuchung der verschiedenen parasubstituierten Pyridin-*N*-Oxyde bestätigt die Zuordnung der *NO*-Valenzschwingung zu einer sehr starken Bande zwischen 1300—1200 cm^{-1}. Diese Absorption ist gewöhnlich die stärkste im Gebiet von 1600 bis 1000 cm^{-1}.

Als interessantes Ergebnis ergibt sich die Frequenz-Verschiebung der *NO*-Valenzschwingung (Tab. 3). Sie ist eben noch meßbar bei 4-*Cl*-Pyridin-*N*-Oxyd und erreicht einen beachtlichen Betrag bei 4-Methoxy-Pyridin-*N*-Oxyd und 4-Nitro-Pyridin-*N*-Oxyd. Diese Verschiebung kann zwanglos gedeutet werden als Veränderung des *NO*-Bindungscharakters infolge von Konjugationseffekten. Der elektronenaufnehmende Charakter der Nitrogruppe läßt die *NO*-Bindung zu einem großen Teil als Doppelbindung erscheinen, während die Methoxy-

Gruppe wegen ihres elektronenspendenden Charakters mehr die Einfachbindung unterstreicht.

Tabelle 3. Schwingungsfrequenzen der *NO*-Bindung.

	CS_2-Lsg. (cm^{-1})	$\Delta\nu$	fest (cm^{-1})	$\Delta\nu$	$\nu_{lös} - \nu_{fest}$ (cm^{-1}) (*)
Pyridin-*N*-Oxyd	1270	0	1242	0	28
4-*Cl*-Pyridin-*N*-Oxyd	1271	+ 1	1246	+ 4	25
4-OCH_3-Pyridin-*N*-Oxyd	1238	— 32	1207	— 35	31
4-NO_2-Pyridin-*N*-Oxyd	1304	+ 33	1271	+ 29	33

* Bezüglich der Lage in Pyridin-*N*-Oxyd.

Im folgenden sind die Kraftkonstanten der *NO*-Bindungen aus den Frequenzen der verschiedenen Verbindungen berechnet:

Pyridin-*N*-Oxyd	$6{,}74 \cdot 10^{-5}$ dyn/cm
4-Chlor-Pyridin-*N*-Oxyd	5,78 „
4-Nitro-Pyridin-*N*-Oxyd	6,28 „
4-Methoxy-Pyridin-*N*-Oxyd	7,06 „ .

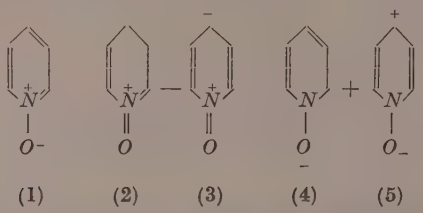
Die Spektren der substituierten Pyridine im Bereich von 1600 bis 1000 cm^{-1} geben Auskunft über die schon zugeordneten Banden des Pyridins und über die Schwingungen der Substituenten OCH_3 und NO_2, deren Frequenzwerte nur wenig verändert sind bezüglich anderer substituierter, aromatischer Verbindungen[7]. Analoge Zusammenhänge bestehen zwischen den Spektren des Pyridin-*N*-Oxyds und denen seiner Derivate. Das Spektrum des 4-Nitro-Pyridin-*N*-Oxyds zeigt eine kleine Verschiebung der charakteristischen NO_2-Bande in bezug auf das 4-Nitro-Pyridin.

Es ist wichtig hervorzuheben, daß beim 4-Nitro-Pyridin-*N*-Oxyd und 4-Methoxy-*N*-Oxyd die *NO*-Valenzschwingungsbande 2 sehr nahe beieinanderliegende Komponenten aufweist. Diese Aufspaltung sowohl im festen Zustand wie in Lösung, die Frequenzverschiebung beim Übergang vom festen Zustand zur Lösung und die Änderung der Intensität sind bei beiden Verbindungen analog. Die stärkere Bande verschiebt sich bei beiden beim Übergang von der festen Phase zur Lösung um denselben Betrag nach höheren Frequenzen. Daraus läßt sich schließen,

[7] Landolt-Boernstein, I. Band, II. Teil, S. 304. Springer-Verlag 1951.

daß diese Aufspaltung durch zwischenmolekulare Wechselwirkung hervorgerufen wird. Diese Frage wird durch weitere Messungen im Gaszustand und in verschiedene Lösungsmittel untersucht werden.

Im folgenden werden Lage und Verschiebung der *NO*-Valenzschwingung in den hier untersuchten Verbindungen in Beziehung zur Struktur des Pyridin-*N*-Oxyds gebracht. Diese Struktur war schon Gegenstand verschiedener, grundlegender Untersuchungen[8–11] um die scheinbar gleichmäßige Aktivität der 2- und 4-Stellung in Pyridin-*N*-Oxyden in bezug auf elektrophile (Schema 1—3) als auch auf nukleophile (Schema 4—5) Reaktionen zu erklären.



(1) (2) (3) (4) (5)

Nach Colonna[8] ist bei dem chemischen Verhalten des Pyridin-*N*-Oxyds wie bei aromatischen Azo- und Nitro-Derivaten die Möglichkeit einer Konjugation vorhanden, wobei die *NO*-Gruppe genau wie die Nitro- und Azo-Gruppe, als Elektronenspender und Elektronenempfänger fungieren kann. Auch Ochiai[9] vertritt diese Ansicht über die *N*-Oxyde. Diesen Vorgang kann man nach den beiden genannten Autoren als einen Polarisationseffekt des angreifenden Reagens erklären.

Eine quantenmechanische Berechnung auf Grund der Bestimmung der Coulomb-Integrale mit Hilfe der Hammett-Konstante σ[10] rechtfertigt diese Elektronenstruktur und trägt allen Schemata (1—5) Rechnung, jedoch mit einem leichten Überwiegen der Formen 2 und 3, soweit diese Verteilung keine deutliche Verdichtung der Ladung in den Stellungen 2 und 4 oder der Stellung 3 zeigt.

Auf Grund eines Vergleichs der Dipolmomente des Trimethylamino-*N*-Oxyds mit dem des Pyridin-*N*-Oxyds schließt Linton[11] auf ein deutliches Überwiegen der Formen 2 und 3. Die quantenmechani-

[8] M. Colonna, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **1** (1940) 134; **10** (1952) 157.

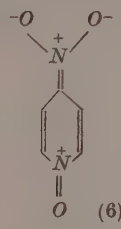
[9] E. Ochiai, J. org. chem. **18** (1953) 534. Gazz. chim. ital. **81** (1951) 744; **82** (1952) 82; **83** (1953) 622.

[10] H. H. Jaffe, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 3527.

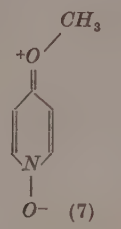
[11] E. P. Linton, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 1945.

sche Berechnung nach JAFFE[10] erlaubt eine einwandfreie Erklärung der elektrophilen Substitutionen, ergibt jedoch keine so guten Resultate für die nukleophilen Substitutionen.

Die Ergebnisse der spektroskiposchen Untersuchungen vor allem die beträchtliche Verschiebung der *NO*-Bande, die sowohl durch die Nitro- wie durch die Methoxy-Gruppe in Parastellung hervorgerufen wird, zeigen, daß 2 Konjugationen möglich sind. (Schema 6 und 7).



(6)



(7)

Wenn die *NO*-Gruppe bloß elektronen-nehmend wäre, würde man eine Verschiebung nur in Anwesenheit der Methoxy-Gruppe erwarten, umgekehrt sollte man eine Verschiebung in Anwesenheit der Nitrogruppe haben, wenn *NO* elektronen-abgebend wäre. Da man aber Verschiebungen von derselben Größenordnung in beiden Fällen beobachtet, muß man daraus schließen, daß keine von diesen Eigenschaften überwiegend ist.

Vom quantitativen Gesichtspunkt aus können die Frequenzverschiebungen der *NO*-Valenzschwingungen, die durch elektronenspendende und elektronenaufnehmende Substituenten in Parastellung hervorgerufen werden, mit der Verschiebung der $C=O$-Bande in einigen parasubstituierten Acetophenonen[12] verglichen werden.

Tatsächlich tritt hier eine solche Verschiebung auf. Bei *p*-Nitro-Acetophenon ist diese Frequenz um 12 cm^{-1} gestiegen, beim *p*-Methoxy-Acetophenon um 8 cm^{-1} gefallen. Solche Verschiebungen sind in Zusammenhang mit der Veränderung der molekularen Struktur und damit des $C=O$-Bindungscharakters gebracht worden. Die Änderung geht in guter Näherung linear mit der HAMMETT-Konstante σ. Für die Nitro-Gruppe wird der niederste Wert von σ gewählt, das ist derjenige, bei dem keine Resonanzerhöhung zwischen den Substituenten und der Nebenkette besteht.

[12] N. FUSON, M. L. JOSIEN und F. M. SHELTON, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 2532.

Die Zahl der von uns untersuchten Substituenten ist zu klein, um prüfen zu können, ob zwischen $\Delta\nu$ und σ ein linearer Zusammenhang besteht. Jedoch kann man sofort feststellen, daß der beobachtete Wert von $\Delta\nu$ bei der *p*-Nitro-Gruppe von derselben Größenordnung ist, wie der für die *p*-Methoxy-Gruppe gefundene. Vielleicht könnte ein genauerer Vergleich der $\Delta\nu$-Werte mit den σ-Werten zum Schluß führen, daß die Konjugation im Nitro-Derivat schwächer ist, als in Methoxyderivat. Daraus würde weiter folgen, daß die *NO*-Bindung leichter mit elektronenspendenden als mit elektronenaufnehmenden Substituenten in Konjugation tritt.

In beiden Fällen (*C=O* und *NO*) handelt es sich um Verschiebungen von Valenzschwingungen einer Bindung, die zwischen einer doppelten und einer einfachen liegt. Es ist klar, daß sich bei diesen Konjugationseffekten eine Verschiebung des Bindungsindex in beiden Richtungen ergibt, je nachdem sich der Wert 1 oder 0 mehr nähert.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zwingen zu dem Schluß, daß die *NO*-Gruppe sowohl als Elektronenspender wie als Elektronenempfänger wirken kann. Eine Diskussion über die mesomeren Strukturen des Pyridin-*N*-Oxyds und seiner Derivate besteht in diesem Fall aus einem Vergleich der numerischen Werte der Kraftkonstanten und der Bindungsabstände der *NO*-Bindung mit den entsprechenden Werten der reinen doppelten oder reinen einfachen *NO*-Bindung[1].

Die Ergebnisse unserer früheren Arbeit[1] erlaubt uns, die Verschiedenheit des Bindungscharakters unter Einfluß des untersuchten Substituenten zu bestimmen.

Es ist wahrscheinlich, daß das Pyridin-*N*-Oxyd auf Grund seiner Struktur, sowohl elektrophile wie auch nukleophile Reaktionen eingehen kann. Welche Möglichkeit verwirklicht wird, hängt von dem polarisierenden Einfluß des Reagens ab. Das chemische Verhalten solcher Verbindungen kann daher nur unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Struktur und des Polarisationseffektes des Reagens gedeutet werden.

Experimentelles.

Alle Messungen sind mit einem Perkin-Elmer Spektrometer Mod. 12 C mit *NaCl*-Prisma durchgeführt worden. Die Frequenzeichung erfolgte mit Hilfe der genau bekannten Frequenzen der Gasbanden von NH_3, H_2O und CO_2. Die Schichtdicke für die Messungen in CS_2 betrug 1 mm.

Zusammenfassung.

Es wurden die Spektren der folgenden parasubstituierten Pyridine und ihrer *N*-Oxyde aufgenommen: 4-Chlor-Pyridin, 4-Nitro-Pyridin, 4-Methoxy-Pyridin. Die Verbindungen wurden in festem und flüssigem Zustand und in CS_2-Lösung gemessen. Die Banden der *NO*-Valenzschwingung wird festgelegt und die relative Verschiebung der *NO*-Frequenz in Zusammenhang mit der Elektronenstruktur des Moleküls gebracht. Daraus ergibt sich eine Erklärung für die Möglichkeit einer elektrophilen oder nukleophilen Reaktion in 2- und 4-Stellung.

Wir fühlen die Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. Sartori für seine Unterstützung der vorliegenden Arbeit unseren ergebensten Dank auszudrücken.

Trieste, Allgemeines Chemisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 36—64 (1955).

Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen III.

Die Elektronenverteilung im Lithiumfluorid[1, 2, 3].

Von

J. Krug, H. Witte und E. Wölfel.

Mit 6 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 29. 12. 54.)

Zusammenfassung.

An planparallel geschliffenen Lithiumfluorid-Einkristallplatten wurde das integrale Reflexionsvermögen aller Reflexe bis (10, 0, 0) bestimmt, und an Pulverplatten wurden die 8 stärksten Reflexe vermessen. Nach Berücksichtigung der Extinktion wurden die Strukturamplituden ermittelt, mit denen die Verteilung der Elektronendichte in den Ebenen x, y, o und x, x, z berechnet wurde. Im Unterschied zum Steinsalz zeigt die Ladungsverteilung der Ionen deutliche Abweichungen von der Kugelsymmetrie. Zwischen dem Lithium- und Fluor-Ion sowie zwischen benachbarten Fluor-Ionen bestehen Elektronenbrücken.

1. Einleitung.

Mit der Untersuchung der Elektronenverteilung im Lithiumfluorid sollten die Studien an den Alkalihalogeniden fortgesetzt werden. Lithiumfluorid eignet sich wegen seines geringen Schwächungskoeffizienten für eine solche Untersuchung besonders gut. Außerdem standen größere gezüchtete Kristalle[4] zur Verfügung, so daß keine Schwierigkeiten bei der Herstellung geeigneter Einkristall-Präparate zu erwarten waren.

---

[1] J. Krug, B. Wagner, H. Witte und E. Wölfel, Naturwissenschaften **40** (1953) 599 (vorläufige Mitteilung).

[2] B. Wagner, H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. N. F. **3** (1955) 273 (Apparatur und Meßverfahren).

[3] H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. N. F. **3** (1955) 296 (Steinsalz).

[4] Herrn Prof. Dr. A. Neuhaus-Bonn, der uns die Kristalle überließ, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aus.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt ist Lithiumfluorid im Hinblick auf seinen Bindungszustand interessant. Sind in einem kubischen Kristall vom Steinsalztyp nur Zentralkräfte wirksam, wie es bei einer reinen Ionenbindung der Fall ist, so gilt die CAUCHYsche Relation $c_{12} = c_{44}$. Tab. 1, in der die Elastizitätskonstanten des Lithiumfluorids zusammen mit denen einiger anderer Alkalihalogenide auf-

Tabelle 1.
Elastizitäts-Konstanten einiger Alkalihalogenide
(in $dyn \cdot cm^{-2}$).

	c_{12}	c_{44}	c_{44}/c_{12}
LiF[5]	$4{,}41 \cdot 10^{11}$	$6{,}40 \cdot 10^{11}$	1,45
LiF[6]	$4{,}04 \cdot 10^{11}$	$5{,}54 \cdot 10^{11}$	1,37
LiF[7]	$4{,}3 \cdot 10^{11}$	$5{,}4 \cdot 10^{11}$	1,25
NaCl[8]	$1{,}27 \cdot 10^{11}$	$1{,}27 \cdot 10^{11}$	1,00
NaBr[9]	$1{,}31 \cdot 10^{11}$	$1{,}33 \cdot 10^{11}$	1,02
KCl[10]	$0{,}81 \cdot 10^{11}$	$0{,}79 \cdot 10^{11}$	0,98
KCl[11]	$0{,}75 \cdot 10^{11}$	$0{,}79 \cdot 10^{11}$	1,05
KBr[9]	$0{,}58 \cdot 10^{11}$	$0{,}62 \cdot 10^{11}$	1,07
KI[9]	$0{,}42 \cdot 10^{11}$	$0{,}42 \cdot 10^{11}$	1,00

geführt sind, zeigt, daß diese Relation im allgemeinen ganz gut erfüllt ist. Lediglich beim Lithiumfluorid treten größere Abweichungen auf; der Quotient $\frac{c_{44}}{c_{12}}$ liegt im Mittel bei 1,36. Diese erhebliche Abweichung von der CAUCHYschen Beziehung läßt den Schluß zu, daß im Lithiumfluorid Kräfte auftreten, die nicht als Zentralkräfte angesprochen werden können. D. H. EWING und F. SEITZ[12] haben die radiale Ladungsverteilung der Ionen im Lithiumfluorid-Gitter quantenmechanisch berechnet und kommen zu dem Schluß, daß sich die Elektronenwolken der Ionen gegenseitig durchdringen.

---

[5] L. BERGMANN, Ultrasonics. New York 1939.

[6] H. B. HUNTINGTON, Physic. Rev. **72** (1952) 321.

[7] J. HOERNI und W. A. WOOSTER, Acta Crystallogr. **5** (1952) 386.

[8] S. BHAGAVANTAM, Proc. of the 33. Indian Science Congress, Section of Physics (1946).

[9] P. W. BRIDGEMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **64** (1929) 19.

[10] E. SCHMID und W. BOAS, Kristallplastizität. Berlin 1935.

[11] G. W. RAMACHANDRAN und W. A. WOOSTER, Acta Crystallogr. **4** (1951) 431.

[12] D. H. EWING und F. SEITZ, Physic. Rev. **50** (1936) 760.

Es war daher damit zu rechnen, daß die Meßergebnisse beim Lithiumfluorid zu charakteristischen Unterschieden in der Elektronenverteilung gegenüber dem Natriumchlorid führen würden.

R. J. Havighurst[13] hat Intensitätsmessungen am Lithiumfluorid vorgenommen. Um die bei Messungen an Einkristallen bekannten Schwierigkeiten (Extinktion) zu umgehen, hat Havighurst seine Messungen an Pulverpräparaten durchgeführt und hat auf Grund seiner Ergebnisse die Elektronendichte entlang der Würfelkante mit einer dreidimensionalen Fourier-Synthese berechnet.

2. Pulvermessungen.

Schon die ersten Messungen an Lithiumfluorid-Einkristallplatten ergaben eine beträchtliche Extinktion. Nach den Erfahrungen, die wir am Steinsalz[3] gesammelt hatten, sollten daher die stärksten Reflexe an Pulverplatten vermessen werden.

Feinkörniges Lithiumfluorid-Pulver erhielten wir durch Ausfällen aus wäßrigen Lithiumchlorid-Lösungen mit Kaliumfluorid. Die mikroskopische Untersuchung dieses Pulvers ergab einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 μ. Daneben haben wir für Kontrollmessungen ein feinkörniges Pulver der Firma Merck-Darmstadt mit einer mittleren Korngröße von 2 bis 3 μ verwendet. Beide Präparate lieferten innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Ergebnisse.

Die Reflexe (1, 1, 1) und (2, 0, 0) haben wir mit der Ionisationskammer in symmetrischer Durchstrahlung vermessen, wie dieses bereits in Teil II[3] beschrieben ist. Da die Glanzwinkel von (1, 1, 1) und (2, 0, 0) bei Verwendung von *Mo-Kα*-Strahlung so ähnlich sind, daß die Vermessung jedes einzelnen Reflexes auf Schwierigkeiten stößt, haben wir die Summe der reflektierten Leistungen beider Reflexe vermessen und diese zur gleichfalls vermessenen Leistung des Primärstrahles beim Verlassen der Pulverplatte in Beziehung gesetzt. Die Aufteilung der vermessenen Leistung auf die beiden Reflexe behandeln wir weiter unten.

Die im nächsten Abschnitt beschriebenen Extinktionsmessungen an Einkristallplatten zeigten, daß wegen der Größe der Extinktion die Vermessung weiterer Reflexe an Pulverplatten erforderlich war. Leider ließen sich diese Reflexe wegen ihrer zu geringen Leistung nicht mehr mit der uns zur Verfügung stehenden Ionisationskammer nebst

[13] R. J. Havighurst, Physic. Rev. **28** (1926) 869; **29** (1927) 1.

Verstärkeranordnung genügend genau messen. Hier leistete ein Norelco-Zählrohrgerät gute Dienste.

Die Pulverplatten wurden in symmetrischer Oberflächenreflexion am Norelco-wide-range-Goniometer vermessen, wobei wegen des geringen Schwächungskoeffizienten von Lithiumfluorid mit gefilterter Kupferstrahlung gearbeitet wurde. Da diese neben kleineren Anteilen an $K\beta$-Strahlung insbesondere die dem $K\alpha$-Dublett benachbarten Wellenlängen des Bremsspektrums enthielt, haben wir auf die Messung der Primärstrahlleistung verzichtet und lediglich das Verhältnis der reflektierten Energien der einzelnen Reflexe ermittelt.

Um systematische Meßfehler auszuschalten, wurden an 4 verschiedenen Pulverplatten alle Reflexe von (1, 1, 1) bis (4, 2, 2) vermessen. Die Stärke der Pulverplatten betrug 3 bis 4 mm und ist mit Rücksicht auf den Schwächungskoeffizienten, der für den Lithiumfluorid-Kristall und Cu-$K\alpha$-Strahlung zu $29{,}3 \pm 0{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$ bestimmt wurde, als unendlich dick anzusehen. Um sicher zu sein, daß sich die Leistung des Primärstrahles während einer Meßreihe nicht veränderte, wurden nach jeder Registrierung der Reflexe von (1, 1, 1) bis (4, 2, 2) die beiden stärksten Reflexe (1, 1, 1) und (2, 0, 0) nochmals registriert. Es zeigte sich, daß die reflektierten Energien am Anfang und am Ende einer Meßreihe innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

Als Maß für die reflektierten Energien dienten die Flächen unter den aufgezeichneten Registrierkurven. Vor der Planimetrierung der Flächen haben wir eine Korrektur angebracht, die die Abweichung der Registrierung von der Linearität — hauptsächlich bedingt durch die „tote Zeit" (dead-time) des Zählrohres[14] — berücksichtigt. Da die einzelnen Meßreihen an verschiedenen Tagen, d. h. mit etwas unterschiedlichen Betriebsdaten der Röntgenanlage aufgenommen wurden, haben wir für jeden einzelnen Reflex den Quotienten der reflektierten Energie aus der 1. Meßreihe und der n-ten Meßreihe gebildet, haben den Mittelwert dieser Quotienten für die n-te Meßreihe berechnet und haben mit diesem Mittelwert die reflektierten Energien aller Interferenzen der n-ten Meßreihe auf die Leistung des Primärstrahles bei der 1. Meßreihe umgerechnet.

In Tab. 2 sind die so erhaltenen relativen reflektierten Energien für die 4 Meßreihen sowie deren Mittelwerte angegeben. Zu den in der letzten Spalte angegebenen Fehlern der Mittelwerte ist folgendes

[14] Zum Beispiel V. Kment und A. Kuhn, Das Geiger-Müller-Zählrohr. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1953.

Tabelle 2. Ergebisse der Relativmessungen an Pulverpräparaten.

Reflex	1. Messung (Platte I)	2. Messung (Platte II)	3. Messung (Platte III)	4. Messung (Platte IV)	Mittelwert	Fehler in %
(1, 1, 1)	18,25	18,40	18,00	18,15	18,20	0,5
(2, 0, 0)	22,60	23,20	22,82	23,00	22,90	0,6
(2, 2, 0)	10,30	10,11	10,05	(10,90)	10,15	0,8
(3, 1, 1)	2,54	2,60	2,65	2,61	2,60	0,9
(2, 2, 2)	2,68	2,67	2,76	2,78	2,72	1,1
(4, 0, 0)	1,24	1,20	1,19	1,23	1,21	1,0
(3, 3, 1)	1,10	1,08	1,12	1,09	1,10	0,8
(4, 2, 0)	4,05	3,94	3,60	3,80	3,85	2,6
(4, 2, 2)	5,30	5,02	6,10	5,60	(5,50)	

(unzuverlässige Werte sind eingeklammert).

zu sagen: Die Fehler für (1, 1, 1) und (2, 0, 0) sind besonders klein, da beide Reflexe am Anfang und am Ende einer jeden Meßreihe registriert wurden (in Tab. 2 sind in den einzelnen Spalten bereits die Mittelwerte dieser beiden Einzelmessungen angegeben). Für den Reflex (4, 2, 0) beträgt der Fehler etwa 3%. Der Reflex (4, 2, 2) konnte nur mit ungenügender Genauigkeit vermessen werden. Da zudem die Messungen dieses Reflexes wegen des großen Glanzwinkels ($\vartheta \approx 70°$) nicht genau reproduzierbar waren, wurden sie nicht weiter verwendet. Die in Tab. 2 errechneten Fehlerschranken für die reflektierten Energien sind gleichbedeutend mit den Fehlern der daraus abgeleiteten Größen Q (siehe weiter unten) und erscheinen, verglichen mit den beim Steinsalz[3] angegebenen Fehlerschranken, sehr niedrig. Obwohl für die Messungen verschiedene Pulverplatten (Korngröße, Preßdruck) verwendet wurden, so konnten doch kleine systematische Meßfehler nicht mit aller Sicherheit ausgeschlossen werden, vor allem deshalb, weil die Leistung der Primärstrahlung nicht vermessen werden konnte. Aus diesem Grunde wurden nicht die in Tab. 2 angegebenen Fehlerschranken für die Fehlerdiskussion verwendet, sondern doppelt so hohe Werte. Diese sind für die Reflexe (2, 2, 0) bis (4, 2, 0) in Tab. 6 übernommen worden.

Um aus den Meßergebnissen Absolutwerte der Strukturamplituden abzuleiten, haben wir zunächst die Strukturamplituden von (1, 1, 1) und (2, 0, 0) bestimmt, indem die mit der Ionisationskammer ermittelte Gesamtstrahlungsleistung der Reflexe (1, 1, 1) und (2, 0, 0) unter Benutzung des mit dem Zählrohrgerät ermittelten Verhältnisses

$\frac{\bar{E}\ (2,\ 0,\ 0)}{\bar{E}\ (1,\ 1,\ 1)}$ aufgeteilt wurde. Wir erhielten die auf *Mo-Kα*-Strahlung bezogenen mittleren Q-Werte

$$Q_{111} = 7{,}839 \cdot 10^{-3}$$
$$Q_{200} = 1{,}536 \cdot 10^{-2}$$

unter Benutzung von jeweils 6 Meßwerten an 2 verschiedenen Pulverplatten. Die rechnerisch ermittelte Meßgenauigkeit betrug etwa 1,5%, bezogen auf Q bzw. 0,75%, bezogen auf die Strukturamplituden. Auch für diese beiden Reflexe wurden die Fehlerschranken erhöht und zu 1%, bezogen auf die Strukturamplitude, angenommen (siehe Tab. 6).

Die Strukturamplituden aller übrigen mit dem Zählrohrgerät vermessenen Reflexe wurden durch Anschluß an die beiden stärksten Reflexe (1, 1, 1) und (2, 0, 0) folgendermaßen berechnet:

Es gilt bei symmetrischer Oberflächenreflexion an einer hinreichend dicken Platte für die Leistung P eines Pulverreflexes, soweit er in den Zählrohrspalt der Länge l fällt[15]

$$P = \frac{Q_{kin}\, p \cdot l \cdot I}{16 \pi \mu r \sin \vartheta}. \tag{1}$$

Hierin bedeuten: I = Leistung des Primärstrahles, μ = Schwächungskoeffizient des kompakten Lithiumfluorid-Kristalls, p = Flächenhäufigkeitsfaktor, r = Abstand Präparat — Zählrohrspalt, Q_{kin}: Der Zusatz „kin" soll zum Ausdruck bringen, daß die Pulverkörnchen hinreichend klein und damit extinktionsfrei sind, so daß die aus den Messungen abgeleiteten Q-Werte identisch mit denjenigen sind, die man bei strenger Gültigkeit der kinematischen Theorie erhalten würde.

Registriert man einen solchen Reflex mit einem Zählrohr, so ist die registrierte Energie

$$E = C \frac{Q_{kin}\, p}{\sin \vartheta},$$

wobei alle winkelunabhängigen Größen zur Konstante C zusammengefaßt wurden. Mit den bekannten, auf *Cu*-Strahlung umgerechneten Q_{kin}-Werten der Reflexe (1, 1, 1) und (2, 0, 0) sowie deren E-Werten konnten die Konstanten C dieser beiden Reflexe berechnet werden. Wir erhielten

$$C_{111} = 23{,}25_4$$
$$C_{200} = 23{,}71_9.$$

[15] Siehe zum Beispiel R. W. James, The optical principles of the diffraction of X-rays. London 1950, S. 334.

Mit $\bar{C} = 23{,}48_6$ wurden die Q_{kin} aller anderen Reflexe ermittelt. Sie sind, umgerechnet auf *Mo*-Strahlung, in Tab. 6 angegeben. Hieraus wurden die Strukturamplituden F_{hkl} nach

$$Q_{kin} = \left(\frac{1}{V}\right)^2 \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin 2\vartheta} F_{hkl}^2 = \left(\frac{1}{V}\right)^2 \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} P L F_{hkl}^2 \qquad (2)$$

berechnet. Es bedeuten V = Volumen der Elementarzelle; e, m = Ladung bzw. Masse des Elektrons, λ = Wellenlänge, c = Lichtgeschwindigkeit, F_{hkl} = Strukturamplitude bei Meßtemperatur. Für die Konstanten e, m und c fanden die im Landolt-Börnstein[16] angeführten Werte Verwendung. Die auf diesem Wege für die Reflexe (1, 1, 1) bis (4, 2, 0) berechneten Strukturamplituden sind zusammen mit den für die Fehlerdiskussion zugrunde gelegten Fehlerschranken in Tab. 6 aufgeführt.

3. Die Extinktionsmessungen.

Um die Extinktion unserer parallel (1, 1, 0), (1, 0, 0) und (1, 1, 1) geschliffenen Einkristallplatten zu ermitteln, haben wir das integrale Reflexionsvermögen der stärksten Reflexe bei verschiedenen Plattenstärken bestimmt und aus diesen Messungen den Extinktionskoeffizienten ε nach dem im Teil II[3] beschriebenen Verfahren abgeleitet. Im Gegensatz zum Steinsalz haben wir jedoch beim Lithiumfluorid die Messungen nicht an verschiedenen Platten durchgeführt, sondern wir haben ein und dieselbe Kristallplatte schrittweise dünner geschliffen

Tabelle 3. $\left(\log \frac{E\omega}{\bar{I} t_e} \cdot 10^5\right) = f(t_0)$ zur Bestimmung der Extinktion.

hkl	t_0 0,584 (cm)	0,354 (cm)	0,280 (cm)	0,239 (cm)	0,185 (cm)	0,138 (cm)	0,077 (cm)	0,051 (cm)
111	0,9780	1,5130	1,7134	1,7789	—	2,0524	2,3500	2,5251
200	1,2029	1,6970	1,9277	1,9400	2,1117	2,2718	2,3512	2,4344
220	0,9296	1,4737	1,6419	—	1,9896	1,0822	2,3397	2,4203
311	0,6920	1,1284	1,2564	1,3253	1,4451	—	1,6532	1,7235
222	0,7963	1,2658	1,4600	1,6173	1,7427	1,8715	2,1253	2,1479
400	0,7902	1,1783	1,3898	1,4261	1,6333	1,7170	1,8299	1,8614
331	—	0,7576	1,8596	1,9959	1,0834	1,1508		
422	0,5676	0,9670	1,0302	1,1455	1,3321	1,3734		
511	0,0911	0,4581	1,6448	0,6879	0,8293			
333	0,0813	0,4749	0,5632	0,7091	0,8117			
440	0,2779	0,7843	0,9082	0,9900	1,0923			

[16] Landolt-Börnstein, Band I, Teil 1. Springer-Verlag 1950.

in der Hoffnung, auf diese Weise ein definiertes Extinktionsverhalten der Platten zu erhalten und die Extinktion besser bestimmen zu können. Wir haben Extinktionsmessungen an den 11 stärksten Reflexen durchgeführt. In Tab. 3 und in den Abb. 1a und 1b sind die Ergebnisse der

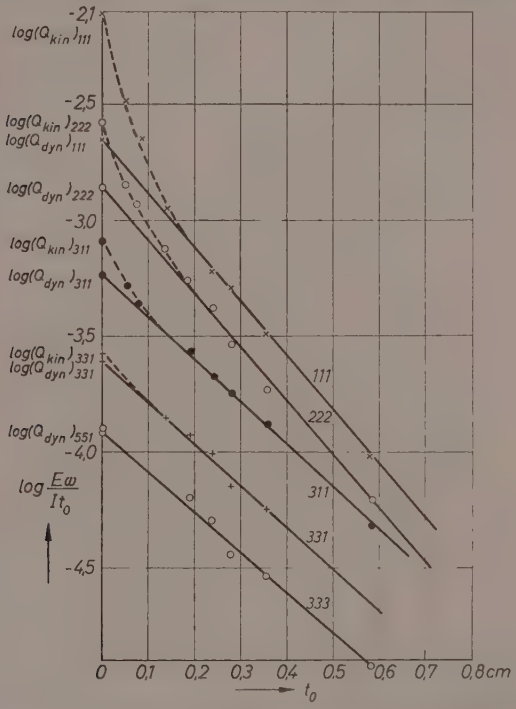


Abb. 1a. Extinktionsmessungen am Lithiumfluorid 1. Teil. Messungen an den Reflexen (1, 1, 1), (2, 2, 2), (3, 1, 1), (3, 3, 1) und (3, 3, 3).

Extinktionsmessungen zusammengestellt. Die Werte für die Extinktionskoeffizienten ε wurden aus der Beziehung $\mu = \mu_0 + \varepsilon$ mit $\mu_0 = 3{,}036$ (für *Mo*-$K\alpha$-Strahlung) abgeleitet. Sie sind in Tab. 4 angegeben. Abb. 2, in der die Funktion $\varepsilon = f(Q_{dyn})$ dargestellt ist, zeigt, daß alle Meßpunkte mit Ausnahme des Reflexes (3, 3, 1) gut auf einer glatten Kurve liegen. Diese Kurve läßt sich für kleine Q-Werte in guter Näherung durch den Ausdruck $\varepsilon = 2491\ Q_{dyn} - 558400\ Q_{dyn}^2$ darstellen. Die Größen Q_{dyn} wurden durch Ausgleichsrechnung gewonnen und sind die Schnittpunkte der Ausgleichsgeraden mit der

Ordinatenachse (Abb. 1). Sie sind in Tab. 4 angegeben. Der Zusatz „dyn" soll zum Ausdruck bringen, daß diese Größen noch nicht identisch sind mit den Q-Werten, die man bei Gültigkeit der kinematischen Theorie erwartet. Zum Vergleich sind in der nächsten Spalte der Tab. 4

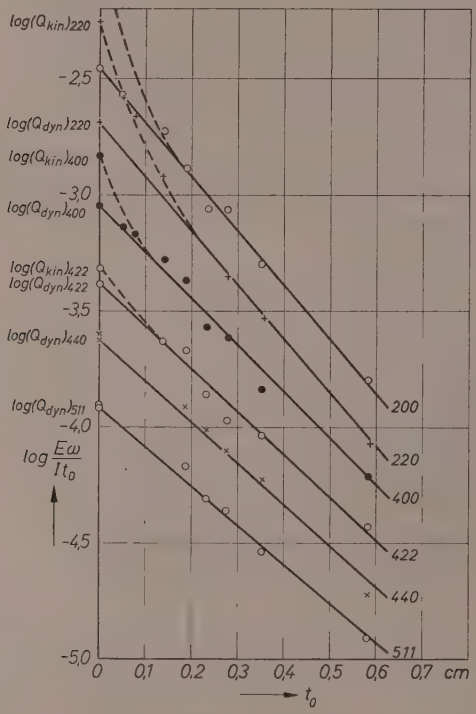


Abb. 1b. Extinktionsmessungen am Lithiumfluorid 2. Teil. Messungen an den Reflexen (2, 0, 0), (2, 2, 0), (4, 0, 0), (4, 2, 2), (4, 4, 0) und (5, 1, 1).

die aus den Pulvermessungen (siehe oben) resultierenden Q_{kin} angeführt, die durchweg bedeutend größer sind; allerdings nimmt der Quotient $\frac{Q_{kin}}{Q_{dyn}}$ mit Q_{kin} ab. Berechnet man die Q-Werte auf Grund der von Viervoll und Ögrim[17] für Li^+ und F^- angegebenen Atomformamplituden, so kommt man zu Werten, die mit unseren aus Pulvermessungen abgeleiteten Q_{kin} gut übereinstimmen.

[17] H. Viervoll und O. Ögrim, Acta Crystallogr. 2 (1949) 277.

Legt man sich die Frage vor, warum die aus den Einkristallmessungen resultierenden Q_{dyn} so niedrig sind, so kommt man zu dem Schluß, daß die Extinktion in dem uns zur Verfügung stehenden Kristallmaterial so groß ist, daß der einfache Braggsche Ansatz $\mu = \mu_0 + \varepsilon$, der dem Verfahren unserer Extinktionsbestimmung beim Steinsalz

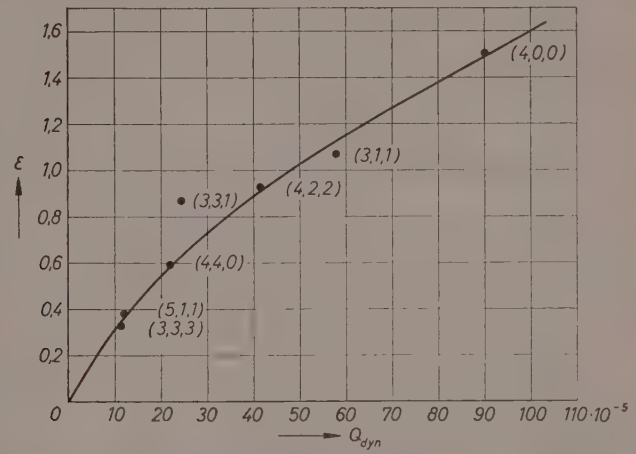


Abb. 2. Die Ergebnisse der Extinktionsmessungen am Lithiumfluorid. Die Extinktionsfunktion $\varepsilon = f(Q_{dyn})$.

Tabelle 4. Ergebnisse der Extinktionsmessungen, der Pulvermessungen und die Primärextinktionskorrektur $\frac{\Gamma}{\tanh \Gamma}$ für die Reflexe bis (4, 4, 0).

Reflex	μ	ε	Q_{dyn}	Q_{kin}	$\frac{Q_{kin}}{Q_{dyn}}$	d in cm nach 7b 5a 8a (Oberflächenreflex)	d in cm nach 7b, 5b, 8b (Durchstrahlungsreflex)	$\frac{\Gamma}{\tanh \Gamma}$
1,1,1	5,3679	2,3318	$224{,}1 \cdot 10^{-5}$	$783{,}9 \cdot 10^{-5}$	3,50	$0{,}92 \cdot 10^{-3}$	$3{,}28 \cdot 10^{-3}$	5,140
2,0,0	5,3358	2,2997	$348{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1536{,}0 \cdot 10^{-5}$	4,41	$0{,}90 \cdot 10^{-3}$	$2.37 \cdot 10^{-3}$	6,681
2,2,0	5,5014	2,4653	$236{,}8 \cdot 10^{-5}$	$542{,}5 \cdot 10^{-5}$	2,29	$0{,}92 \cdot 10^{-3}$	$2{,}47 \cdot 10^{-3}$	3,311
3,1,1	4,1091	1,0730	$58{,}0 \cdot 10^{-5}$	$81{,}5 \cdot 10^{-5}$	1,40	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$	$3{,}79 \cdot 10^{-3}$	1,425
2,2,2	5,1878	2,1517	$135{,}7 \cdot 10^{-5}$	$264{,}2 \cdot 10^{-5}$	1,95	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$	$2{,}84 \cdot 10^{-3}$	2,138
4,0,0	4,5411	1,5050	$90{,}1 \cdot 10^{-5}$	$147{,}2 \cdot 10^{-5}$	1,63	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	$3{,}02 \cdot 10^{-3}$	1,600
3,3,1	3,9095	0,8734	$24{,}6 \cdot 10^{-5}$	$26{,}7 \cdot 10^{-5}$	1,09	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	$2{,}93 \cdot 10^{-3}$	1,109
4,2,0	—	—	—	$84{,}6 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	1,319
4,2,2	3,9711	0,9350	$41{,}4 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	1,169
5,1,1	3,4185	0,3824	$12{,}0 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	1,039
3,3,3	3,3635	0,3274	$11{,}2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	1,042
4,4,0	3,6279	0,5918	$22{,}0 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	1,070

zugrunde lag, hier nicht mehr brauchbar ist. Offenbar sind die kohärent streuenden Bereiche bei unserem Lithiumfluorid-Kristall so groß, daß — insbesondere bei den stärksten Reflexen — mit beträchtlichen Wechselwirkungen zwischen Primärstrahl und reflektiertem Strahl (Primärextinktion) zu rechnen ist.

Betrachtet man die in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse unserer Extinktionsmessungen, so kann man das Versagen des einfachen Braggschen Ansatzes aus den Messungen an den Reflexen (1, 1, 1), (2, 2, 0) und (2, 2, 2) ablesen. Während sich die Meßpunkte dieser Reflexe bei großen Plattenstärken um die Ausgleichsgeraden gruppieren, weichen sie bei kleineren Plattenstärken im Sinne größerer Q-Werte ab und nähern sich mit abnehmender Plattenstärke Q_{kin}, die wir zum Vergleich in Abb. 1 eingetragen haben. Diese Beobachtungen zeigen, daß es unzulässig ist, mit einem von der Plattenstärke unabhängigen Extinktionskoeffizienten zu arbeiten, wenn beträchtliche Primärextinktion vorhanden ist. Weitere ausführliche Extinktionsstudien an LiF-Einkristallen sind geplant.

Für die Berechnung der Elektronendichteverteilung im Lithiumfluorid ergibt sich aus dem Gesagten die praktisch wichtige Frage, wie aus den an Einkristallplatten gemessenen Q_{dyn} die für die Bestimmung der Strukturamplituden erforderlichen Q_{kin} berechnet werden können.

Das integrale Reflexionsvermögen eines kleinen, kohärent streuenden Kristallbereiches, der vom Röntgenstrahl umspült wird, läßt sich mit Vernachlässigung der Absorption nach 2 Theorien berechnen:

a) Die kinematische Theorie in der Fassung von M. v. Laue[18] und C. Darwin[19] liefert

$$\left(\frac{E\omega}{I}\right)_{kin} = \left(\frac{1}{V}\right)^2 \frac{e^4\lambda^3}{m^2c^4} \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2\sin 2\vartheta} F_{hkl}^2 \frac{\Delta v}{q} = \frac{Q_{kin}\Delta v}{q}. \qquad (3)$$

E ist die gesamte, vom Einkristall reflektierte Energie, wenn dieser mit der Winkelgeschwindigkeit ω durch den Reflexionsbereich hindurchgedreht wird. I ist die Leistung des auf den Kristall fallenden Röntgenstrahles, Δv ist das durchstrahlte Kristallvolumen und q der Querschnitt des Röntgenstrahles, soweit er den Kristall trifft. Die übrigen Buchstaben sind bereits im Zusammenhang mit Gl. (2) erläutert.

---

[18] M. von Laue, Enz. d. math. Wissensch. **5**, 3, S. 459.

[19] C. G. Darwin, Philos. Mag. **43** (1922) 800.

b) Demgegenüber liefert die dynamische Theorie in der Fassung von C. DARWIN[19] und J. WALLER[20] für das integrale Reflexionsvermögen dieses Kriställchens

$$\left(\frac{E\omega}{I}\right)_{dyn} = \left(\frac{1}{V}\right) \frac{e^2\lambda^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{\pi} \frac{1+|\cos 2\vartheta|}{2\sin 2\vartheta} \sin\vartheta \, |F_{hkl}| f_i(\Gamma) \frac{\Delta O}{q}. \tag{4}$$

Hierin bedeutet ΔO die Fläche der reflektierenden Netzebene. Für $f_i(\Gamma)$ ergeben sich folgende Funktionen:

1. für den Fall der Oberflächenreflexion des kohärent streuenden Bereiches

$$f_1(\Gamma) = \pi \tanh \Gamma, \tag{5a}$$

2. für den Durchstrahlungsfall des kohärent streuenden Bereiches

$$f_2(\Gamma) = \pi \sum \frac{\Gamma^{2n+1}}{(2n+1)(n!)^2} (-1)^n \tag{5b}$$

mit:

$$\Gamma = \frac{\lambda d}{\sin\vartheta} \left(\frac{1}{V}\right) \frac{e^2}{mc^2} |F_{hkl}| \tag{6}$$

d = Dicke des kohärent streuenden Bereiches.

Je kleiner die Dimensionen des Kristallplättchens werden, um so mehr ist man berechtigt, die Wechselwirkungen von Primärstrahl und reflektiertem Strahl innerhalb dieses Bereiches zu vernachlässigen, so daß im Grenzfall die Aussagen beider Theorien zu demselben Ergebnis führen. Es gilt, wenn man sich auf kleine Glanzwinkel beschränkt

$$\left(\frac{E\omega}{I}\right)_{kin} = \left(\frac{E\omega}{I}\right)_{dyn} \frac{\pi\Gamma_i}{f_i(\Gamma_i)}. \tag{7a}$$

Für den Fall der Oberflächenreflexion ist

$$\Gamma_1^2 = \frac{d^2}{\lambda} \cdot 2Q_{kin} \operatorname{cotg}\vartheta \tag{8a}$$

und für den Fall der Durchstrahlung

$$\Gamma_2^2 = \frac{d^2}{\lambda} \cdot 2Q_{kin} \operatorname{tg}\vartheta. \tag{8b}$$

Sind die kohärent streuenden Bereiche hinreichend klein, so legt es Gl. (7a) nahe, folgenden Ansatz zu machen:

$$\left(\frac{E\omega}{I}\right)_{kin} : \left(\frac{E\omega}{I}\right)_{dyn} = Q_{kin} : Q_{dyn} = \frac{\pi \cdot \Gamma_i}{f_i(\Gamma_i)}. \tag{7b}$$

Löst man diese Gleichung nach Γ auf, so kann man die Größe d der kohärent streuenden Bereiche bestimmen, wenn Q_{kin} und Q_{dyn} be-

[20] J. WALLER, Ann. Physik 79 (1926) 261.

kannt sind (siehe Tab. 4). Man erhält verschiedene Zahlenwerte, je nachdem, ob man die Gl. (5a) und (8a), die für die Oberflächenreflexion gelten, oder die Gl. (5b) und (8b), die für den Durchstrahlungsfall gelten, benutzt. Die auf beide Arten errechneten d-Werte zeigen einen Gang, und zwar erhält man höhere Werte für die schwachen Reflexe. Dies muß wohl so gedeutet werden, daß für die starken Reflexe der Ansatz (7b) nicht streng gültig ist, weil er ja, wie oben dargelegt, nur im Grenzfall sehr kleiner kohärent streuender Bereiche

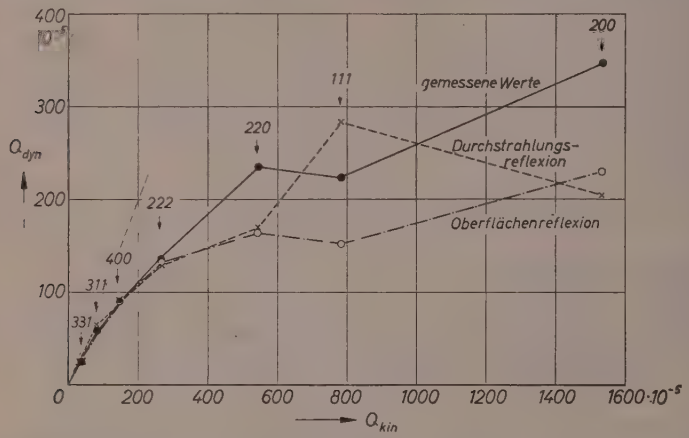


Abb. 3. Die Bestimmung der Korrektur für die Primärextinktion. Es sind die Meßwerte Q_{dyn} gegen Q_{kin} aufgetragen, außerdem die für die beiden Grenzfälle der Darwin-Wallerschen Theorie errechneten Q_{dyn}-Werte. Einzelheiten siehe Text.

bzw. geringer Wechselwirkung zwischen Primärstrahl und reflektiertem Strahl gilt.

Um für die Korrektur der Q_{dyn}-Werte der Reflexe ab (4, 2, 2) eine brauchbare Funktion zu finden, benutzen wir die aus den schwachen Reflexen berechneten d-Werte, wobei noch zu entscheiden ist, ob zur Beschreibung unserer experimentellen Ergebnisse die Oberflächenreflexion oder die Durchstrahlungsreflexion besser geeignet ist. Zu diesem Zweck errechnen wir mit den Werten

$d = 1{,}362$ (Mittelwert aus d_{311} und d_{400} für Oberflächenreflexion)

$\bar{d} = 2{,}933$ (Mittelwert aus d_{222}, d_{400} und d_{331} für den Durchstrahlungsfall)

für alle Reflexe bis (3, 3,1) die Q_{dyn}-Werte nach den Gl. (8a) bzw. (8b) und tragen die so errechneten Q_{dyn} als Funktion der bekannten Q_{kin} auf. In Abb. 3 sind die Ergebnisse und die experimentell ermittelten Q_{dyn} eingetragen. Vergleicht man den Verlauf der Q_{dyn}, so erkennt man, daß die experimentellen Werte und die für die Oberflächenreflexion berechneten Werte den gleichen Gang aufweisen. Wir haben daher die Korrekturfunktion $\frac{\Gamma_1}{\tanh \Gamma_1}$ unter Verwendung von Gl. (8a) und $d = 1{,}362 \cdot 10^{-3}$ cm berechnet und haben damit nach Gl. (7b) Q_{dyn} auf Q_{kin} umgerechnet. Die Korrekturfunktion für die Reflexe bis (4, 4, 0) ist in Tab. 4, für alle übrigen Reflexe in Tab. 6 angegeben. Die erforderliche Korrektur beträgt bei (4, 2, 2) 17%, nimmt aber rasch ab und beträgt bei (4, 4, 0) bereits nur noch 7%.

Die Fehler der Strukturamplituden von (4, 2, 2) bis (4, 4, 0) hängen von den Fehlern der Primärextinktionskorrektur ab. Ein Vergleich zeigt, daß es gleichgültig ist, ob man beim Reflex (4, 2, 2) die Korrektur nach den Gl. (5a) und (8a) (Oberflächenreflexion) oder nach (5b) und (8b) (Durchstrahlungsreflexion) anbringt. Die Q_{kin} würden sich — wenn man die oben angegebenen Mittelwerte für d benutzt — um weniger als 1% unterscheiden. Da für den Reflex (4, 2, 2) die größte Primärextinktionskorrektur anzubringen ist, spielt die Frage, ob wir nach (5a) und (8a) oder (5b) und (8b) arbeiten, keine Rolle. Die größte Fehlerquelle liegt in der Wahl von d. Die in Spalte 7 von Tab. 4 angegebenen Werte für d der Reflexe (3, 1, 1), (2, 2, 2), (4, 0, 0) und (3, 3, 1) liegen zwischen 1,20 und 1,40. Nehmen wir als Fehler die halbe Schwankungsbreite = 0,1, so ist der Fehler in Q_{kin}

2,7% beim Reflex (4, 2, 2) und

1,1% beim Reflex (4, 4, 0).

Da die Fehler der aus den Extinktionsmessungen abgeleiteten Q_{dyn} in beiden Fällen etwa 7% betragen, haben wir für den Reflex (4, 2, 2) einen Gesamtfehler von 9,7% angesetzt, obwohl dieser wegen der gegenseitigen Abhängigkeit der beiden Fehlerquellen sicherlich zu hoch ist. Für die anderen Reflexe (5, 1, 1), (3, 3, 3) und (4, 4, 0) haben wir den durch die Korrektur der Primärextinktion bedingten Fehler gegenüber dem Fehler in Q_{dyn} vernachlässigt und daher einheitlich einen Fehler von 7% für Q_{kin}, d. h. von 3,5% für die Strukturamplituden angesetzt.

4. Die Ermittlung der Strukturamplituden.

Zur Berechnung der Strukturamplituden aus den Q-Werten unter Berücksichtigung der Extinktion ist zusammenfassend folgendes zu sagen:

a) Die 7 stärksten Reflexe (1, 1, 1), (2, 0, 0), (3, 1, 1), (2, 2, 2), (4, 0, 0), (3, 3, 1) und (4, 2, 0) wurden an Pulverplatten vermessen. Ihre Strukturamplituden wurden nach Gl. (2) aus den Q_{kin} berechnet.

b) Die Q_{kin} der Reflexe (4, 2, 2), (5, 1, 1), (3, 3, 3) und (4, 4, 0) wurden aus den Q_{dyn}, die durch Extrapolation der $\log \frac{E\omega}{I\bar{t}_0}$-$t_0$-Geraden auf $t_0 = 0$ gewonnen wurden, durch Anbringung der Korrektur für die Primärextinktion berechnet. Die Bestimmung der Strukturamplituden erfolgte wie bei a) nach Gl. (2).

c) Alle übrigen Reflexe, das sind alle Reflexe ab $\Sigma h^2 = 35$, wurden an planparallel geschliffenen Einkristallplatten vermessen. Die meisten Reflexe sind an der parallel (1, 1, 0) geschliffenen Standardplatte bei den Plattenstärken 0,280, 0,239 und 0,185 cm sowie an einer parallel (1, 1, 0) geschliffenen Platte der Stärke 0,238 cm, einige Reflexe vom Typus $hk0$ an einer parallel (1, 0, 0) geschliffenen Platte der Dicke 0,210 cm gemessen worden. Die Sekundärextinktionskorrektur wurde entsprechend den Ausführungen in Teil II[3] angebracht, wobei die schon oben erwähnte und in Abb. 2 dargestellte Extinktionsfunktion $\varepsilon = f(Q)$, deren Werte für alle Reflexe in Tab. 6 zusammengestellt sind, verwendet wurde. Die auf diesem Wege erhaltenen Q_{dyn} sind in Tab. 5 angegeben. Der Vermerk (2x) gibt an, daß dieser Reflex in die Mittelwertbildung mit dem statistischen Gewicht 2 einging. Der betreffende Reflex ist dann dreimal gemessen worden, und zwar beim theoretischen Azimutwinkel der Platte sowie bei den um jeweils 30′ größeren und kleineren Azimutwinkeln. Um nun einerseits die größere Zahl der Messungen bei der Mittelwertbildung gebührend zu berücksichtigen, andererseits keine übertriebene Meßgenauigkeit vorzutäuschen, haben wir Mittelwerte aus diesen drei Messungen mit dem Gewicht 2, Mittelwerte aus vier Messungen (die vierte Messung ist in der Stellung $(h, k, \bar{l})$ vorgenommen worden) mit dem Gewicht 3 für die Mittelwertbildung versehen.

Der Feinbau der nach (1, 0, 0) geschliffenen Platte unterschied sich vom Feinbau der Standardplatte, was sich beim Reflex (4, 2, 0) störend bemerkbar machte. Da dieser Reflex jedoch ohnehin an Pulverpräparaten vermessen wurde, erübrigt sich eine eingehende

Tabelle 5. Zusammenstellung der aus den Einkristallmessungen abgeleiteten Q_{dyn}. Zu allen Q-Werten ist der Faktor 10^{-5} hinzuzufügen.

Reflex	Standardplatte (1, 1, 0)			(1, 1, 0)	(1, 0, 0)	Mittelwert
	0,280	0,239	0,185	0,238	0,210	
4, 2, 0					59,38 (2x)	57,21 ± 1,25
					55,03 (2x)	
5, 3, 1		5,947	6,227 (2x)			6,134 ± 0,094
4, 4, 2	14,35	16,63	15,77 (2x)	15,98 (2x)		15,75 ± 0,31
6, 0, 0	18,65	16,70	18,01 (2x)	17,56 (2x)	17,70	17,74 ± 0,22
6, 2, 0					13,70	13,86 ± 0,09
					13,95 (2x)	
5, 3, 3	4,665	3,788	4,194 (3x)			4,161 ± 0,122
6, 2, 2		10,01	10,58 (3x)	10,27		10,41 ± 0,12
4, 4, 4	7,749		7,825 (2x)	7,805		7,800 ± 0,028
7, 1, 1	3,303	3,237	3,280 (2x)	3,250		3,270 ± 0,016
5, 5, 1	3,005	3,146	3,062 (2x)	3,045		3,064 ± 0,029
6, 4, 0			6,689 (3x)	6,308	6,382	6,707 ± 0,136
					7,078 (2x)	
6, 4, 2			5,753 (3x)	5,747		5,751 ± 0,001
5, 5, 3	2,657	2,281	2,479 (3x)			2,475 ± 0,059
7, 3, 1			2,507 (2x)	2,335 (2x)		2,421 ± 0,050
8, 0, 0	3,744	4,014	3,828 (2x)		4,023 (2x)	3,911 ± 0,051
7, 3, 3	2,247	2,155	2,055 (2x)	1,939		2,090 ± 0,052
8, 2, 0			3,816 (2x)		3,382	3,642 ± 0,081
					3,579 (2x)	
6, 4, 4	3,317	3,583	3,596 (2x)			3,623 ± 0,032
8, 2, 2		3,260	3,277 (2x)			3,271 ± 0,007
6, 6, 0	3,036		3,181 (2x)		3,047 (2x)	3,098 ± 0,034
5, 5, 5	1,849	1,768	1,690 (2x)	1,741		1,748 ± 0,030
7, 5, 1			1,648 (3x)	1,778 (3x)		1,713 ± 0,029
6, 6, 2		2,907	2,671 (3x)	2,946		2,773 ± 0,063
8, 4, 0					2,667 (2x)	2,658 ± 0,005
					2,650 (2x)	
9, 1, 1	1,514	1,582	1,652 (2x)			1,600 ± 0,011
7, 5, 3	1,449	1,453	1,739 (2x)	1,601 (2x)		1,598 ± 0,052
8, 4, 2			2,603 (3x)	2,828		2,659 ± 0,056
6, 6, 4	2,503	2,452	2,448 (2x)			2,463 ± 0,014
9, 3, 1		1,324	1,497 (3x)	1,587		1,481 ± 0,044
8, 4, 4	2,463	2,264	2,210 (3x)			2,261 ± 0,041
9, 3, 3	1,691	1,293	1,503	1,447 (2x)		1,476 ± 0,064
7, 7, 1	1,451	1,570	1,433			1,485 ± 0,043
7, 5, 5	1,451	1,554	1,599	1,401 (2x)		1,473 ± 0,044
10, 0, 0			2,280 (2x)		2,499 (2x)	2,390 ± 0,064
8, 6, 0					2,386 (2x)	2,386 ± 0,018

Tabelle 6. Zusammenstellung der Meßergebnisse für das Lithiumfluorid.

Reflex	Σh^2	$\vartheta_{(MoK\alpha)}$	Q_{dyn}	Q_{kin}	ε	$\frac{\Gamma}{\tanh \Gamma}$	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$	PL	$F_{exp} \pm \Delta F$	F_{theor}
1, 1, 1	3	8° 48′	$224{,}1 \cdot 10^{-5}$	$783{,}9 \cdot 10^{-5}$	2,33	5,14	0,2155	3,1671	$4{,}79_2 \pm 0{,}05$	4,45
2, 0, 0	4	10° 11′	$348{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1536{,}0 \cdot 10^{-5}$	2,30	6,68	0,2488	2,6982	$7{,}25_9 \pm 0{,}08$	6,86
2, 2, 0	8	14° 29′	$236{,}8 \cdot 10^{-5}$	$542{,}5 \cdot 10^{-5}$	2,47	3,31	0,3517	1,8251	$5{,}25_0 \pm 0{,}06$	4,98
3, 1, 1	11	17° 03′	$58{,}0 \cdot 10^{-5}$	$81{,}5 \cdot 10^{-5}$	1,07	1,42	0,4126	1,5062	$2{,}24_1 \pm 0{,}03$	2,00
2, 2, 2	12	17° 50′	$135{,}7 \cdot 10^{-5}$	$264{,}2 \cdot 10^{-5}$	2,15	2,14	0,4309	1,4429	$4{,}13_7 \pm 0{,}04$	3,88
4, 0, 0	16	20° 42′	$90{,}1 \cdot 10^{-5}$	$147{,}2 \cdot 10^{-5}$	1,50	1,60	0,4975	1,1848	$3{,}39_3 \pm 0{,}04$	3,15
3, 3, 1	19	22° 40′	$24{,}6 \cdot 10^{-5}$	$26{,}7 \cdot 10^{-5}$	0,87	1,11	0,5422	1,0540	$1{,}53_6 \pm 0{,}03$	1,37
4, 2, 0	20	23° 17′	$57{,}2 \cdot 10^{-5}$	$84{,}6 \cdot 10^{-5}$	1,24	1,32	0,5562	1,0176	$2{,}77_8 \pm 0{,}07$	2,63
4, 2, 2	24	25° 40′	$41{,}4 \cdot 10^{-5}$	$48{,}42 \cdot 10^{-5}$	0,93	1,17	0,6093	0,8943	$2{,}23_7 \pm 0{,}11$	2,24
3, 3, 3	27	27° 21′	$11{,}2 \cdot 10^{-5}$	$11{,}63 \cdot 10^{-5}$	0,33	1,04	0,6463	0,8214	$1{,}14_4 \pm 0{,}04$	1,09
5, 1, 1	27	27° 21′	$12{,}0 \cdot 10^{-5}$	$12{,}49 \cdot 10^{-5}$	0,38	1,04	0,6463	0,8214	$1{,}18_6 \pm 0{,}04$	1,09
4, 4, 0	32	30° 0′	$22{,}0 \cdot 10^{-5}$	$23{,}54 \cdot 10^{-5}$	0,59	1,07	0,7036	0,7260	$1{,}73_2 \pm 0{,}06$	1,70
5, 3, 1	35	31° 32′	$6{,}13 \cdot 10^{-5}$	$6{,}24 \cdot 10^{-5}$	0,12	1,02	0,7358	0,6804	$0{,}92_1 \pm 0{,}03$	0,95
4, 4, 2	36	32° 02′	$15{,}75 \cdot 10^{-5}$	$16{,}46 \cdot 10^{-5}$	0,38	1,04	0,7436	0,6668	$1{,}51_1 \pm 0{,}03$	1,55
6, 0, 0	36	32° 02′	$17{,}74 \cdot 10^{-5}$	$18{,}65 \cdot 10^{-5}$	0,42	1,05	0,7436	0,6668	$1{,}60_8 \pm 0{,}03$	1,55
6, 2, 0	40	33° 59′	$13{,}86 \cdot 10^{-5}$	$14{,}36 \cdot 10^{-5}$	0,33	1,04	0,7867	0,6199	$1{,}46_4 \pm 0{,}03$	1,41
5, 3, 3	43	35° 26′	$4{,}16 \cdot 10^{-5}$	$4{,}20 \cdot 10^{-5}$	0,10	1,01	0,8156	0,5908	$0{,}81_1 \pm 0{,}02$	0,83
6, 2, 2	44	35° 54′	$10{,}41 \cdot 10^{-5}$	$10{,}68 \cdot 10^{-5}$	0,25	1,02	0,8250	0,5824	$1{,}30_2 \pm 0{,}03$	1,28
4, 4, 4	48	37° 46′	$7{,}80 \cdot 10^{-5}$	$7{,}94 \cdot 10^{-5}$	0,19	1,02	0,8617	0,5534	$1{,}15_2 \pm 0{,}02$	1,16
7, 1, 1	51	39° 09′	$3{,}27 \cdot 10^{-5}$	$3{,}29 \cdot 10^{-5}$	0,09	1,01	0,8882	0,5363	$0{,}75_4 \pm 0{,}01$	0,73
5, 5, 1	51	39° 09′	$3{,}06 \cdot 10^{-5}$	$3{,}08 \cdot 10^{-5}$	0,08	1,01	0,8882	0,5363	$0{,}72_9 \pm 0{,}01$	0,73
6, 4, 0	52	39° 36′	$6{,}71 \cdot 10^{-5}$	$6{,}81 \cdot 10^{-5}$	0,16	1,02	0,8969	0,5318	$1{,}08_8 \pm 0{,}02$	1,08
6, 4, 2	56	41° 25′	$5{,}75 \cdot 10^{-5}$	$5{,}81 \cdot 10^{-5}$	0,14	1,01	0,9307	0,5167	$1{,}02_0 \pm 0{,}02$	1,00
5, 5, 3	59	42° 46′	$2{,}47 \cdot 10^{-5}$	$2{,}49 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1{,}00_5$	0,9553	0,5095	$0{,}67_2 \pm 0{,}01$	0,67

7, 3, 1	59	42° 46′	$2{,}42 \cdot 10^{-5}$	$2{,}43 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1{,}00_5$	0,9553	0,5095	$0{,}66_4 \pm 0{,}01$	0,67
8, 0, 0	64	45° 0′	$3{,}91 \cdot 10^{-5}$	$3{,}94 \cdot 10^{-5}$	0,10	$1{,}00_7$	0,9950	0,5050	$0{,}84_9 \pm 0{,}02$	0,87
7, 3, 3	67	46° 21′	$2{,}09 \cdot 10^{-5}$	$2{,}10 \cdot 10^{-5}$	0,05	$1{,}00_4$	1,0180	0,5066	$0{,}61_9 \pm 0{,}01$	0,63
8, 2, 0	68	46° 48′	$3{,}64 \cdot 10^{-5}$	$3{,}66 \cdot 10^{-5}$	0,09	$1{,}00_6$	1,0256	0,5080	$0{,}81_7 \pm 0{,}02$	0,80
6, 4, 4	68	46° 48′	$3{,}62 \cdot 10^{-5}$	$3{,}64 \cdot 10^{-5}$	0,09	$1{,}00_6$	1,0256	0,5080	$0{,}81_5 \pm 0{,}02$	0,80
8, 2, 2	72	48° 36′	$3{,}27 \cdot 10^{-5}$	$3{,}29 \cdot 10^{-5}$	0,08	$1{,}00_5$	1,0554	0,5168	$0{,}76_7 \pm 0{,}02$	0,74
6, 6, 0	72	48° 36′	$3{,}10 \cdot 10^{-5}$	$3{,}11 \cdot 10^{-5}$	0,08	$1{,}00_5$	1,0554	0,5168	$0{,}74_6 \pm 0{,}02$	0,74
5, 5, 5	75	49° 57′	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1{,}00_3$	1,0771	0,5275	$0{,}55_4 \pm 0{,}01$	0,55
7, 5, 1	75	49° 57′	$1{,}71 \cdot 10^{-5}$	$1{,}72 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1{,}00_3$	1,0771	0,5275	$0{,}54_9 \pm 0{,}01$	0,55
6, 6, 2	76	50° 25′	$2{,}77 \cdot 10^{-5}$	$2{,}78 \cdot 10^{-5}$	0,07	$1{,}00_4$	1,0843	0,5322	$0{,}69_6 \pm 0{,}02$	0,67
8, 4, 0	80	52° 15′	$2{,}66 \cdot 10^{-5}$	$2{,}67 \cdot 10^{-5}$	0,07	$1{,}00_4$	1,1124	0,5537	$0{,}66_8 \pm 0{,}02$	0,64
9, 1, 1	83	53° 39′	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1{,}00_3$	1,1331	0,5746	$0{,}50_8 \pm 0{,}01$	0,50
7, 5, 3	83	53° 39′	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1{,}00_3$	1,1331	0,5746	$0{,}50_8 \pm 0{,}01$	0,50
8, 4, 2	84	54° 07′	$2{,}66 \cdot 10^{-5}$	$2{,}67 \cdot 10^{-5}$	0,07	$1{,}00_4$	1,1399	0,5827	$0{,}65_1 \pm 0{,}02$	0,63
6, 6, 4	88	56° 01′	$2{,}46 \cdot 10^{-5}$	$2{,}47 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1{,}00_3$	1,1668	0,6199	$0{,}60_7 \pm 0{,}01$	0,58
9, 3, 1	91	57° 29′	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1{,}00_3$	1,1868	0,6243	$0{,}46_9 \pm 0{,}01$	0,46
8, 4, 4	96	60° 01′	$2{,}26 \cdot 10^{-5}$	$2{,}27 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1{,}00_3$	1,2176	0,7275	$0{,}53_7 \pm 0{,}01$	0,52
9, 3, 3	99	61° 35′	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1{,}00_3$	1,2376	0,7803	$0{,}41_9 \pm 0{,}01$	0,42
7, 7, 1	99	61° 35′	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1{,}00_3$	1,2376	0,7803	$0{,}42_0 \pm 0{,}01$	0,42
7, 5, 5	99	61° 35′	$1{,}47 \cdot 10^{-5}$	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1{,}00_3$	1,2376	0,7803	$0{,}41_8 \pm 0{,}01$	0,42
10, 0, 0	100	62° 07′	$2{,}39 \cdot 10^{-5}$	$2{,}40 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1{,}00_3$	1,2438	0,8013	$0{,}52_6 \pm 0{,}01$	0,50
8, 6, 0	100	62° 07′	$2{,}39 \cdot 10^{-5}$	$2{,}39 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1{,}00_4$	1,2438	0,8013	$0{,}52_5 \pm 0{,}01$	0,50

Diskussion. Für den nächsten an dieser Platte vermessenen Reflex (6, 2, 0) erwies sich unsere Extinktionsfunktion auch für diese Platte als brauchbar.

Die Q_{kin}-Werte wurden aus den Q_{dyn}-Werten nach Anbringung der Korrektur für die Primärextinktion gewonnen. Die Größe dieser Korrektur ist für alle Reflexe in Tab. 6 angegeben (abgerundete Zahlen). Die Errechnung der Strukturamplituden aus den Q_{kin}-Werten erfolgte, wie bei a) und b) angegeben, nach Gl. (2).

Für die unter a) und b) zusammengefaßten Reflexe haben wir bereits in den vorausgegangenen Abschnitten die Meßfehler erörtert.

Die Meßfehler der unter c) diskutierten Reflexe setzen sich aus den Fehlern bei der Bestimmung von Q_{dyn} und den durch die Primärextinktionskorrektur bedingten Fehlern zusammen. Die Fehler, die bei der Bestimmung von Q_{dyn} entstehen, kann man aus Tab. 5 entnehmen. Sie betragen 1 bis 3%. Demgegenüber beträgt der Fehler, der durch die Korrektur der Primärextinktion entsteht, weniger als 0,5%. Die Fehlerschranken, die wir der Fehlerdiskussion zugrunde gelegt haben, wurden gegenüber denen der Tab. 5 etwas erhöht und im Mittel zu 2%, bezogen auf die Strukturamplituden, angenommen. Diese Fehlerschranken sind in Tab. 6 angegeben.

Mit Rücksicht auf die Größe der Fehler sollte man die Strukturamplituden nur auf 2 Stellen nach dem Komma angeben. In der Tab. 6 sind trotzdem 3 Stellen angegeben, da mit diesen Zahlen die Fourier-Synthese berechnet worden ist. Auf die in der letzten Spalte angegebenen F_{theor} kommen wir weiter unten zurück.

5. Diskussion der gemessenen Strukturamplituden.

In der Abb. 4 sind die Strukturamplituden der Tab. 6 gegen $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ aufgetragen. Durch die Meßwerte der Summen- wie durch die der Differenz-Reflexe wurden glatte Kurven gelegt. Die auf den Kurven abgelesenen Strukturamplituden bezeichnen wir mit F_{sym}. Aus dem Verlauf dieser Kurven bei großen $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ wurden die Konstanten B des Temperaturfaktors für die Fluor- und Lithium-Ionen ermittelt. Verwenden wir die theoretischen Atomformamplituden von Viervoll und Ögrim[17], so erhalten wir

$$B_{F^-} = 0{,}666 \cdot 10^{-16} \quad \text{und} \quad B_{Li^+} = 1{,}096 \cdot 10^{-16}.$$

Bei hinreichend großen $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ weisen die Abweichungen der Meßwerte

F_{exp} von der glatten Kurve, d. h. die Differenzen $F_{exp} - F_{sym}$ auf Abweichungen von der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der Ionen. Besonders interessant sind in dieser Hinsicht die Reflexpaare (6, 0, 0) / (4, 4, 2) und (7, 1, 1) / (5, 5, 1). Bei kugelsymmetrischer Ladungsverteilung um die Atomschwerpunkte sollten jeweils die Reflexe eines Paares

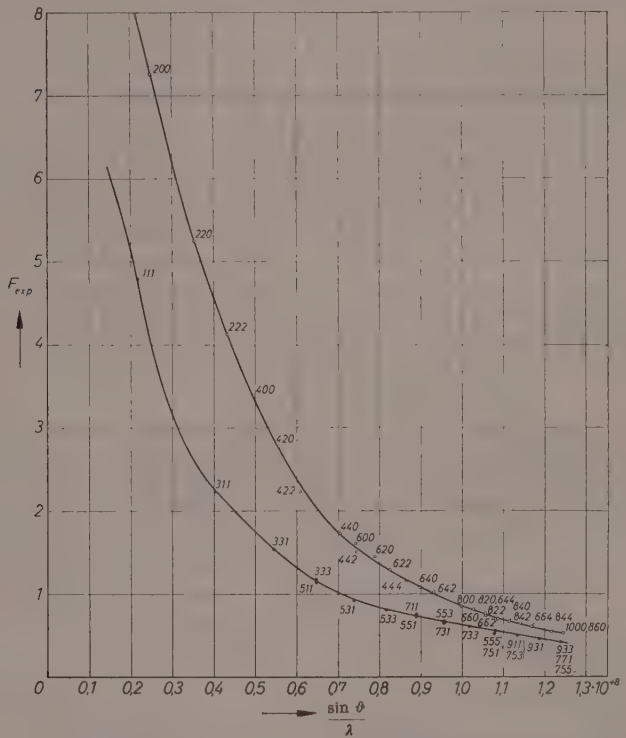


Abb. 4. Die Strukturamplituden F_{exp} vom Lithiumfluorid (bezogen auf eine Formeleinheit LiF). Durch die Meßpunkte sind die glatten Kurven F_{sym} gelegt.

dasselbe integrale Reflexionsvermögen liefern. Die Messungen an der Standardplatte ergaben laut Tab. 5

$$\begin{cases} (4, 4, 2) : Q_{dyn} = 15{,}75 \pm 0{,}31 \cdot 10^{-5} \\ (6, 0, 0) : Q_{dyn} = 17{,}74 \pm 0{,}22 \cdot 10^{-5} \end{cases}$$

$$\begin{cases} (7, 1, 1) : Q_{dyn} = 3{,}27 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-5} \\ (5, 5, 1) : Q_{dyn} = 3{,}06 \pm 0{,}03 \cdot 10^{-5}. \end{cases}$$

Diese Reflexpaare wurden noch an weiteren Platten überprüft. Dabei wurden jeweils sowohl der Reflex (h, k, l) als auch der Reflex $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$ vermessen, um Einflüsse durch Schleiffehler auszuschalten. Die Extinktion dieser Platten unterschied sich jedoch so stark von der der Standardplatte, daß die Ergebnisse nur relativ ausgewertet werden konnten. In allen untersuchten Fällen wurden die Reflexe (6, 0, 0) bzw. (7, 1, 1) größer als die Reflexe (4, 4, 2) bzw. (5, 5, 1) gefunden.

Um an den Reflexpaaren (6, 0, 0) / (4, 4, 2) und (7, 1, 1) / (5, 5, 1) eine Störung durch Umweganregung und Aufhellung auszuschalten, wurden diese Reflexe zusätzlich in Stellungen vermessen, in denen der Kristall um die Normale der reflektierenden Netzebene um Winkel zwischen 2° und 5° gedreht war. Auch in diesen Fällen wurden die Reflexe (6, 0, 0) bzw. (7, 1, 1) größer gefunden als die Reflexe (4, 4, 2) bzw. (5, 5, 1).

Bei den übrigen Reflexpaaren, die unter jeweils gleichem Glanzwinkel reflektieren, sind die Ergebnisse nicht eindeutig; die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen.

6. Die Ergebnisse der Fourier-Synthese.

Wie beim Steinsalz wurden auch beim Lithiumfluorid die Elektronendichten mit Hilfe einer Faltungsrechnung[21] nach dem im Teil II[3] angegebenen Verfahren ermittelt. Die Fourier-Transformierten der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der Ionen lauten:

$$f'_{Li} = 10^{0{,}12494 - 0{,}74350\left(\frac{b}{2}\right)^2}$$

$$f'_{F} = 10^{0{,}21748 - 0{,}35714\left(\frac{b}{2}\right)^2} + 10^{0{,}54407 - 2{,}3530\left(\frac{b}{2}\right)^2}.$$

Hieraus erhielten wir die kugelsymmetrischen Ladungsdichten der Ionen zu:

$$\varrho_{Li} = 10^{1{,}17362 - 10{,}0150 \cdot r^2}$$

$$\varrho_{F} = 10^{1{,}99365 - 20{,}8491 \cdot r^2} + 10^{1{,}09213 - 3{,}16459 \cdot r^2}.$$

Diese Ladungsdichten wurden um die Atomschwerpunkte entfaltet (Faltungsdichten); sie überlagerten sich in den Gebieten zwischen den Ionen nur unwesentlich, so daß in diesen Gebieten wie beim Steinsalz Faltungsdichten $\leq 0{,}001$ El/Å^3 resultierten. Um die Abweichungen der F_{exp} von $(f'_F \pm f'_{Li})$ zu berücksichtigen, wurde mit den Differenzen $F_{exp} - (f'_F \pm f'_{Li})$ eine Zusatz-Fourier-Synthese durchgeführt. Die

[21] R. Hosemann und S. N. Bagchi, Nature [London] **171**, (1953) 785.

endgültigen Elektronendichten, d. h. die Summe der Ergebnisse aus Faltungsrechnung und Zusatzsynthese, sind in Tab. 7 im $^1/_{48}$ Netz angegeben. Wie im Falle des Steinsalzes haben wir auch hier eine Kontrollrechnung durchgeführt und die Elektronendichten mittels einer FOURIER-Synthese berechnet. Bis zur Meßgrenze haben wir

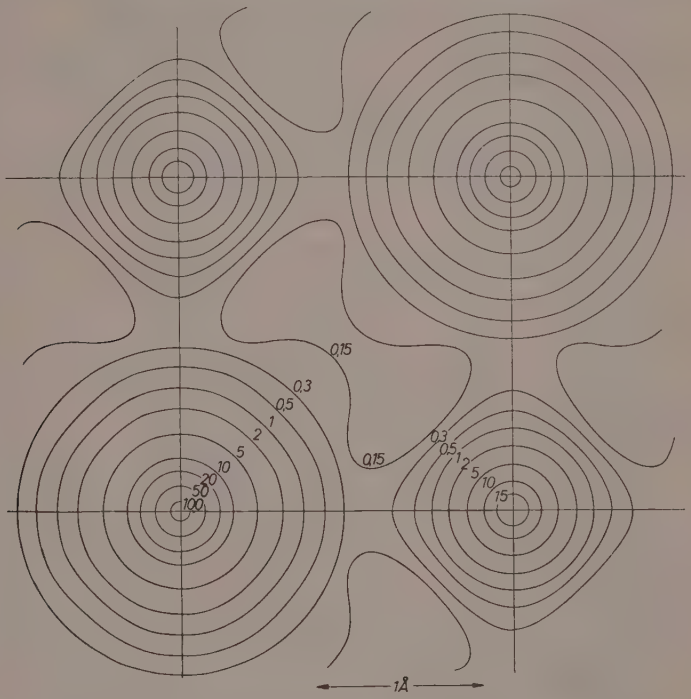


Abb. 5. Verteilung der Elektronendichte in der Ebene xyo.

hierfür die gemessenen Strukturamplituden F_{exp} verwendet. Oberhalb der Meßgrenzen wurden die Strukturamplituden einer Extrapolationskurve entnommen, die bis $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 3{,}0$ auf Grund der Atomformfaktoren von VIERVOLL und ÖGRIM[17] unter Verwendung des oben ermittelten Temperaturfaktors berechnet wurde. Die auf diesem Weg erhaltenen Elektronendichten stimmen — abgesehen von der unmittelbaren Umgebung der Atomschwerpunkte — innerhalb von 0,02 El/Å^3 mit den in Tab. 7 angegebenen Werten überein.

Tabelle 7. Die Verteilung der Elektronendichte im Lithiumfluorid in der Ebene *xyo* im $^1/_{48}$ Netz. Die Elektronendichten sind in Elektronen/Å^3 angegeben.

(0, 0) = Schwerpunkt des Fluor-Ions, ($^1/_2$, 0) = Schwerpunkt des Lithium-Ions.

$\frac{y}{48}\uparrow$													
12	0,23	0,22	0,21	0,18	0,16	0,14	0,14	0,16	0,17	0,17	0,13	0,09	0,08
11	0,35	0,34	0,33	0,30	0,26	0,23	0,21	0,21	0,22	0,20	0,17	0,12	0,09
10	0,57	0,56	0,53	0,48	0,41	0,34	0,29	0,25	0,25	0,23	0,21	0,17	0,13
9	0,93	0,90	0,84	0,74	0,61	0,49	0,38	0,29	0,27	0,25	0,23	0,20	0,17
8	1,50	1,45	1,32	1,13	0,90	0,69	0,51	0,39	0,31	0,27	0,25	0,22	0,17
7	2,40	2,31	2,07	1,72	1,34	1,00	0,71	0,51	0,39	0,29	0,25	0,21	0,16
6	3,80	3,64	3,21	2,63	2,01	1,46	1,02	0,71	0,51	0,38	0,29	0,21	0,14
5	5,81	5,55	4,86	3,93	2,97	2,12	1,46	1,00	0,69	0,49	0,34	0,23	0,14
4	8,82	8,32	7,11	5,64	4,21	2,97	2,01	1,34	0,90	0,61	0,41	0,26	0,16
3	16,09	14,22	10,69	7,79	5,64	3,93	2,63	1,72	1,13	0,74	0,48	0,30	0,18
2	39,83	31,85	18,47	10,69	7,11	4,86	3,21	2,07	1,32	0,84	0,53	0,33	0,21
1	86,68	65,82	31,85	14,22	8,32	5,55	3,64	2,31	1,45	0,90	0,56	0,34	0,22
0	115,63	86,68	39,83	16,09	8,82	5,81	3,80	2,40	1,50	0,93	0,57	0,35	0,23
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

$\frac{x}{48}\rightarrow$

$\frac{x}{48}$ ↑												$\frac{x}{48}$
12	0,09	0,13	0,17	0,17	0,16	0,14	0,14	0,16	0,18	0,21	0,22	0,23
11	0,09	0,11	0,12	0,11	0,10	0,09	0,10	0,12	0,15	0,17	0,19	0,19
10	0,11	0,08	0,06	0,05	0,04	0,06	0,09	0,13	0,16	0,19	0,21	0,22
9	0,12	0,06	0,02	−0,01	0,00	0,03	0,09	0,14	0,19	0,23	0,26	0,27
8	0,11	0,05	−0,01	−0,04	−0,03	0,02	0,08	0,16	0,23	0,29	0,34	0,36
7	0,10	0,04	0,00	−0,03	−0,02	0,02	0,09	0,19	0,31	0,42	0,51	0,55
6	0,09	0,06	0,03	0,02	0,02	0,06	0,16	0,32	0,52	0,73	0,88	0,94
5	0,10	0,09	0,09	0,08	0,09	0,16	0,32	0,59	0,93	1,29	1,58	1,70
4	0,12	0,13	0,14	0,16	0,19	0,32	0,59	1,02	1,61	2,30	2,91	3,16
3	0,15	0,16	0,19	0,23	0,31	0,52	0,93	1,61	2,66	4,06	5,44	6,05
2	0,17	0,19	0,23	0,29	0,42	0,73	1,29	2,30	4,06	6,72	9,48	10,71
1	0,19	0,21	0,26	0,34	0,51	0,88	1,58	2,91	5,44	9,48	13,79	15,73
0	0,19	0,22	0,27	0,36	0,55	0,94	1,70	3,16	6,05	10,71	15,73	17,99
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

In Abb. 5 ist die Verteilung der Elektronendichte in der Ebene xyo, die durch die Atomschwerpunkte geht, graphisch dargestellt. Abb. 5 unterscheidet sich in einigen Einzelheiten, insbesondere im Gebiet kleiner Elektronendichten, von der in der vorläufigen Mitteilung[1] veröffentlichten Abbildung (Fig. 4). Da wir in der Zwischenzeit das Zählrohrgerät erhielten, konnten wir die oben erwähnten Messungen der 8 stärksten Reflexe an Pulverpräparaten durchführen (während mit der Ionisationskammer nur die 3 stärksten Reflexe am Pulver vermessen werden konnten). Diese Messungen führten auf andere, größere Strukturamplituden dieser Reflexe und auf etwas verschiedene Korrekturen für die Primärextinktion als die, mit denen wir seinerzeit gerechnet hatten. Auch Fig. 3 der vorläufigen Mitteilung, in der ϱ_{sym} unter Verwendung der F_{sym} dargestellt ist, verändert sich mit den neuen F-Werten. Da aber beim Lithiumfluorid in

zwei Fällen die Strukturamplituden von Reflexen mit gleicher Σh^2 außerhalb der Fehlergrenzen verschieden sind, muß mit Sicherheit auf eine von der Kugelsymmetrie abweichende Ladungsverteilung der Ionen geschlossen werden. Wir haben daher auf eine nochmalige Erörterung der ϱ_{sym} verzichtet.

Schließlich haben wir, um einen besseren Einblick in die räumliche Verteilung der Elektronendichte zu erhalten, diese auch für die Ebene

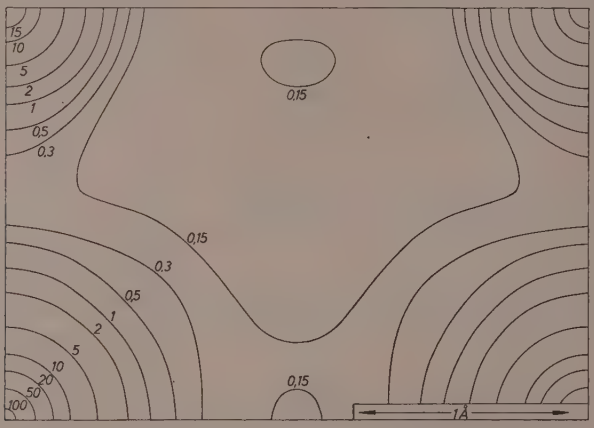


Abb. 6. Verteilung der Elektronendichte in der Ebene xxz.

xxz berechnet. Da entlang der Flächendiagonale gleiche Ionen benachbart sind, konnten wir auf diesem Wege den Verlauf der Elektronendichte zwischen gleichartigen Ionen studieren. Die Verteilung der Elektronendichte in dieser Ebene ist in Tab. 8 im $1/_{48}$ Netz angegeben ($x' = x\sqrt{2}$, $y' = z$) und in Abb. 6 graphisch dargestellt.

7. Der Einfluß der Meßfehler.

Den Einfluß, den die Meßfehler der Strukturamplituden auf die Verteilung der Elektronendichte ausüben, haben wir nach demselben Verfahren, das in Teil II[3] beschrieben ist, ermittelt. Die Fehlerortsfunktion wurde für alle Punkte der Ebene xyo im $^1/_{24}$ Netz berechnet und ist in Tab. 9 tabelliert. Im Mittel liegen die Fehler in den Gebieten zwischen den Ionen bei 0,07 El/Å^3. Lediglich in den Punkten ($^1/_4$, 0) und ($^1/_4$, $^1/_4$) addieren sich die Fehler und führen zu etwas größeren

Tabelle 8. Die Verteilung der Elektronendichte (in Elektronen/Å³) im Lithiumfluorid in der [illegible]

im $\frac{1}{48}$ Netz ($x' = x\sqrt{2}$, $y' = z$. 0, 0 = Schwerpunkt des Fluor-Ions; 0, $^1/_2$ = Schwerpunkt des Lithium-Ions.)

$\frac{y'}{48}\uparrow$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
24	17,99	13,79	6,72	2,66	1,02	0,32	0,06	—0,02	—0,04	0,02	0,09	0,09	0,08
23	15,73	12,16	6,02	2,45	0,97	0,30	0,06	—0,02	—0,04	0,02	0,09	0,11	0,10
22	10,71	8,42	4,44	1,96	0,81	0,26	0,06	—0,01	—0,03	0,02	0,11	0,15	0,14
21	6,05	4,97	2,90	1,42	0,59	0,20	0,06	0,00	—0,02	0,04	0,13	0,18	0,18
20	3,16	2,69	1,74	0,91	0,38	0,14	0,05	0,01	—0,01	0,04	0,12	0,16	0,17
19	1,70	1,48	1,00	0,53	0,23	0,09	0,04	0,01	0,00	0,04	0,10	0,12	0,12
18	0,94	0,83	0,57	0,31	0,14	0,06	0,02	—0,01	—0,01	0,03	0,06	0,06	0,06
17	0,55	0,48	0,34	0,21	0,12	0,08	0,01	—0,02	—0,02	0,01	0,03	0,02	0,01
16	0,36	0,32	0,25	0,18	0,13	0,07	0,02	—0,02	—0,02	0,00	0,02	0,00	0,00
15	0,27	0,25	0,21	0,17	0,13	0,09	0,05	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	—0,01
14	0,22	0,20	0,17	0,14	0,12	0,11	0,09	0,06	0,03	0,01	0,00	—0,01	—0,02
13	0,19	0,18	0,15	0,12	0,11	0,12	0,12	0,10	0,05	0,02	—0,02	—0,03	—0,03
12	0,23	0,22	0,20	0,17	0,15	0,16	0,17	0,14	0,08	0,04	0,01	—0,02	—0,03
11	0,35	0,33	0,30	0,25	0,21	0,19	0,19	0,16	0,10	0,04	0,01	—0,02	—0,03
10	0,57	0,55	0,50	0,41	0,32	0,27	0,24	0,20	0,14	0,07	0,03	0,00	—0,02
9	0,93	0,88	0,76	0,60	0,44	0,34	0,29	0,25	0,18	0,10	0,05	0,01	—0,01
8	1,50	1,40	1,16	0,86	0,59	0,42	0,34	0,30	0,22	0,14	0,06	0,01	0,00
7	2,40	2,23	1,79	1,24	0,79	0,51	0,39	0,33	0,26	0,17	0,09	0,03	0,01
6	3,80	3,49	2,73	1,83	1,09	0,64	0,44	0,36	0,28	0,20	0,13	0,08	0,06
5	5,81	5,34	4,10	2,56	1,55	0,81	0,51	0,38	0,29	0,26	0,18	0,13	0,12
4	8,82	7,83	5,86	3,81	2,13	1,13	0,62	0,39	0,29	0,24	0,22	0,19	0,17
3	16,09	12,66	8,21	5,08	2,87	1,46	0,75	0,42	0,29	0,25	0,23	0,20	0,18
2	39,83	25,54	11,61	6,35	3,52	1,79	0,89	0,46	0,30	0,26	0,23	0,18	0,14
1	86,68	48,35	16,37	7,40	4,02	2,03	0,99	0,50	0,31	0,26	0,22	0,14	0,10
0	115,63	65,82	18,47	7,79	4,20	2,10	1,02	0,51	0,31	0,25	0,21	0,12	0,08

$\longrightarrow x'$
48

Werten der Fehlerortsfunktion. Wegen der unmittelbaren Umgebung der Atomschwerpunkte, in der die Fehlerortsfunktion ihren Sinn verliert, sei auf die Diskussion im Teil II[3] verwiesen.

Tabelle 9. Die Fehlerortsfunktion für die xyo-Ebene des Lithiumfluorid im $^1/_{24}$ Netz. Die mittleren Fehler $\Delta\varrho$ sind in El/Å^3 angegeben (die zweite Stelle hinter dem Komma ist auf- bzw. abgerundet). 0, 0: Schwerpunkt des F^--Ions, $^1/_2$, 0: Schwerpunkt des Li^+-Ions.

y / 24 ↓	x / 24 → 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	0,29	0,20	0,09	0,09	0,11	0,10	0,11	0,10	0,11	0,09	0,09	0,20	0,29
1	0,20	0,14	0,07	0,07	0,08	0,07	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,14	0,20
2	0,09	0,07	0,06	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09
3	0,09	0,07	0,05	0,06	0,05	0,07	0,07	0,07	0,05	0,06	0,05	0,07	0,09
4	0,11	0,08	0,04	0,05	0,08	0,06	0,05	0,06	0,08	0,05	0,04	0,08	0,11
5	0,10	0,07	0,05	0,07	0,06	0,05	0,07	0,05	0,06	0,06	0,05	0,07	0,10
6	0,11	0,06	0,05	0,07	0,05	0,07	0,11	0,07	0,05	0,07	0,05	0,06	0,11

8. Diskussion der Ergebnisse.

Das bemerkenswerte Ergebnis dieser Untersuchung ist wohl die verhältnismäßig hohe Elektronendichte auf der Verbindungslinie zwischen Lithium- und Fluor-Ion und die Elektronenbrücke zwischen benachbarten Fluor-Ionen.

Zwischen dem Lithium- und Fluor-Ion sinkt die Elektronendichte nur bis auf 0,19 El/Å^3. Geht man vom Minimum der Elektronendichte in Richtung senkrecht zur Verbindungslinie der Ionen, so nimmt die Elektronendichte ziemlich langsam ab. Nimmt man an, daß in der näheren Umgebung der Verbindungslinie *Li-F* die Elektronenverteilung rotationssymmetrisch ist, so erhält man in einem Kreis (in der Ebene senkrecht zur Verbindungslinie) mit einem Radius von 0,6 Å eine mittlere Elektronendichte von 0,17 El/Å^3. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur Elektronenverteilung im Steinsalz mit einem ziemlich ausgedehnten, praktisch ladungsfreien Gebiet zwischen den Ionen.

Auch auf der Verbindungslinie zwischen benachbarten Fluor-Ionen sinkt die Elektronendichte nicht auf Null. Legen wir im Punkt ($^1/_4$, $^1/_4$, 0) einen Schnitt senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Fluor-Ionen, so erhalten wir in einer Ellipse mit den Achsen 0,6 Å (in der Ebene x, y, o) und 0,9 Å (in der Ebene x, x, z) eine mittlere

Elektronendichte von 0,13 El/Å^3. Die kleinen Dichtewerte im Punkt ($^1/_4$, $^1/_4$, 0) und in seiner nächsten Umgebung sind wegen der großen Werte der Fehlerortsfunktion an dieser Stelle (siehe Tab. 9) sicher nicht reell.

Um zu einer Modellvorstellung für die Bindungsverhältnisse im Lithiumfluorid zu kommen, haben wir versucht, die Zahl der Elektronen im Gebiet des Lithiums und des Fluors zu bestimmen. Da sich im Gitter die Ladungswolken der Ionen durchdringen, ist eine Aufteilung ohne eine gewisse Willkür nicht möglich.

Der Verlauf der Elektronendichte im Lithium ist auf der Verbindungslinie Lithium-Lithium (siehe Abb. 6) vom Fluor kaum gestört. Berechnet man mit diesem Verlauf nach dem im Teil II[3] angegebenen Integrationsverfahren die Zahl der Elektronen eines kugelsymmetrischen Ions, so findet man 1,88 Elektronen.

Betrachtet man dagegen den Verlauf der Elektronendichte im Lithium auf der Verbindungslinie Lithium-Fluor, so tritt in den äußeren Bereichen Überlappung mit der Elektronenwolke des Fluors ein. Teilt man den Verlauf der Elektronendichte im Überlappungsgebiet in zwei Anteile, die die Fortsetzung des Verlaufs der Elektronendichte vom Lithium bzw. Fluor in größerer Entfernung vom Überlappungsgebiet bilden — eine solche Aufteilung ist nicht ohne Willkür möglich, wird aber durch den Gesamtverlauf der Elektronendichte nahegelegt —, so gewinnt man auf diesem Wege den Verlauf der Elektronendichte des Lithiums und des Fluors auf der Verbindungslinie Lithium-Fluor. Berechnet man mit diesem Verlauf der Elektronendichte die Zahl der Elektronen für ein kugelsymmetrisches Lithium-Ion, so findet man 2,22 Elektronen.

Da das Lithium 6 nächste Fluor-Nachbarn und 12 nächste Lithium-Nachbarn hat, erhält man die Zahl der Elektronen im Bereich des Lithiums zu

$$Z_{Li} = {}^1/_3(2{,}22 + 2 \cdot 1{,}88) = 1{,}99 \text{ Elektronen.}$$

Berechnet man die Zahl der Elektronen im Bereich des Fluors, indem man die Abb. 5 und 6 und die eben behandelte Aufteilung der Elektronendichte auf der Verbindungslinie Lithium-Fluor zugrunde legt, so erhält man

$$Z_F = 10{,}02 \text{ Elektronen.}$$

Wenn diese Zahlen wegen der Willkür in der Aufteilung der Elektronendichte auf der Verbindungslinie Lithium-Fluor auch als Rechen-

größen zu werten sind, so führen sie doch zu folgender Auffassung über den Aufbau des Lithiumfluorid-Gitters:

Die Fluor-Ionen sind einfach negativ geladen und jedes Fluor-Ion hängt mit den benachbarten 12 Fluor-Ionen über schwache Elektronenbrücken zusammen. In den oktaedrischen Lücken dieses Fluor-Gitters befinden sich die einfach positiv geladenen Lithium-Ionen, die die Elektronenhülle der Fluor-Ionen verzerren. Andererseits wird auch die Elektronenhülle des Lithiums vom Fluor-Ion deformiert. Ein deutlicher homöopolarer Bindungsanteil zwischen Lithium- und Fluor-Ionen dürfte nicht vorhanden sein, da in diesem Fall die Zahl der zum Lithium gehörenden Elektronen größer als 2 sein müßte.

Schließlich seien noch die Abstände des Minimums der Elektronendichte auf der Verbindungslinie Lithium-Fluor von den Ionenschwerpunkten angegeben und den Ionenradien (für die Koordinationszahl 6) von Goldschmidt und Pauling gegenübergestellt:

Lithium-Minimum:	0,92 Å	Fluor-Minimum: 1,09 Å
Goldschmidt:	$r_{Li^+} = 0{,}78$ Å	$r_{F^-} = 1{,}33$ Å
Pauling:	$r_{Li^+} = 0{,}60$ Å	$r_{F^-} = 1{,}36$ Å

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unsere Arbeiten in personeller Hinsicht unterstützte und uns außerdem ein Norelco-Zählrohrgerät zur Verfügung stellte, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 65—88 (1955).

Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen IV.

Die Elektronenverteilung im Aluminium[1, 2, 3, 4].

Von

H. Bensch, H. Witte und E. Wölfel.

Mit 4 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 29. 12. 54.)

Zusammenfassung.

Nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellte Aluminium-Einkristallplatten wurden auf Gitterstörungen untersucht und an drei ausgesuchten, parallel (1, 1, 0) geschliffenen Standardplatten wurde das integrale Reflexionsvermögen aller Reflexe bis (10, 0, 0) gemessen. Nach Berücksichtigung der Extinktion wurden die Strukturamplituden und mit diesen die Verteilung der Elektronendichte in der Ebene x, y, o berechnet. Die Ladungsverteilung der Ionen ist innerhalb der Meßfehler kugelsymmetrisch und zwischen den Ionen sinkt die Elektronendichte an keiner Stelle auf Null. Der Mittelwert der Elektronendichte zwischen den Atomrümpfen führt auf etwa 3 Leitungselektronen/Atom.

1. Einleitung.

Nachdem wir die Verteilung der Elektronendichte im Steinsalz und Lithiumfluorid studiert hatten, schien es uns wichtig zu sein, auch ein Metall in unsere Untersuchungen einzubeziehen. Günstige Verhältnisse liegen beim Aluminium vor, das wegen der leichten Atome und des einfachen Gitterbaues für eine Bestimmung der Elektronenverteilung besonders geeignet ist.

[1] H. Bensch, H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 256 (vorläufige Mitteilung).

[2] B. Wagner, H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 273 (Teil I: Apparatur und Meßverfahren).

[3] H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 296 (Teil II: Elektronenverteilung im Steinsalz).

[4] J. Krug, H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 36 (Teil III: Elektronenverteilung im Lithiumfluorid).

Die ersten Messungen der Intensitäten von Röntgeninterferenzen des Aluminiums wurden von Backhurst[5] und Collins[6] durchgeführt, um den Temperaturfaktor experimentell zu ermitteln. Bearden[7] führte einige Jahre später ähnliche Messungen am Aluminiumpulver durch und ermittelte den Verlauf der Elektronendichte auf der Würfelkante. Da aber Bearden nur verhältnismäßig wenige Reflexe gemessen hatte und seine Meßergebnisse infolge technischer Mängel nicht sehr genau waren, ist die von ihm berechnete Elektronenverteilung nur in unmittelbarer Nähe der Atomschwerpunkte angenähert richtig; im Bereich zwischen den Atomen treten größere Unsicherheiten auf. James, Brindley und Wood[8] haben einige Reflexe an Aluminium-Einkristallen zwischen 86° K und Raumtemperatur vermessen und gute Übereinstimmung mit dem von Debye[9] und Waller[10] berechneten Temperaturfaktor gefunden. Messungen von Brindley und Ridley[11] an Aluminiumpulver bestätigen die Ergebnisse von James, Brindley und Wood[8].

Während sich die Arbeiten von James, Brindley und Wood und von Brindley und Ridley mit der Prüfung der theoretisch abgeleiteten Intensitätsformeln befassen, haben Brill, Hermann und Peters[12] umfassende Messungen an Aluminium-Einkristallplatten und an Aluminium-Pulverpräparaten durchgeführt, um die Verteilung der Elektronendichte zu ermitteln. Sie fanden zwischen den Ionen eine Verteilung der Elektronendichte, die zwar Wellungen aufweist, überall aber deutlich von Null verschieden ist und im Durchschnitt nahe bei 0,18 El/Å^3 liegt. Diesem Wert entsprechen etwa 3 Leitungselektronen je Aluminiumatom. Die neuesten Messungen am Aluminium stammen von Agejew und Agejewa[13], die Kupfer-$K\alpha$- bzw. Eisen-$K\alpha$-Interferenzen von äußerst feinkörnigen Präparaten, welche durch Aufdampfen von Aluminium auf Glasplatten im Hochvakuum

---

[5] J. Backhurst, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **102** (1922) 340.

[6] E. H. Collins, Physic. Rev. **24** (1924) 152.

[7] J. A. Bearden, Physic. Rev. **27** (1926) 796; **29** (1927) 20.

[8] R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood: Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **125** (1925) 401.

[9] P. Debye, Ann. Physik **43** (1914) 49.

[10] J. Waller, Z. Physik **17** (1923) 398.

[11] G. W. Brindley und P. Ridley, Proc. Roy. Soc. **50** (1938) 96.

[12] R. Brill, C. Hermann und Cl. Peters, Naturwissenschaften **32** (1944) 33.

[13] N. W. Agejew und D. L. Agejewa, Bull. Acad. Sci. URSS Cc. Sci. chim. **59** (1948) 56.

hergestellt waren, photographisch registrierten. Der Absolutanschluß erfolgte über den Reflex (2, 0, 0) unter Benutzung des von JAMES, BRINDLEY und WOOD [8] angegebenen Wertes für das integrale Reflexionsvermögen. Eine Berechnung der Elektronendichte in den Richtungen [1, 0, 0], [1, 1, 0] und [1, 1, 1] ergab im Gebiet zwischen den Ionen im Mittel 0,20 El/Å^3.

Schließlich hat KÜHNE[14] auf ähnlichem Wege, d. h. über Pulveraufnahmen nach einem Verfahren von MENZER[15], die Verteilung der Elektronendichte im Aluminium ermittelt.

2. Herstellung der Aluminiumeinkristallplatten.

a) Züchtung der Einkristalle.

Das für die Züchtung der Einkristalle verwendete Reinaluminium[16] enthielt, wie die spektralanalytische Untersuchung ergab, als Verunreinigungen nur Spuren von Kupfer, Silicium, Eisen und Magnesium. Die Einkristalle wurden nach zwei verschiedenen Verfahren gezüchtet:

α) Kristallisation aus der Schmelze: Mit der von BRIDGEMAN[17] angegebenen Methode erhielten wir Einkristalle bis zu 1 cm Größe.

β) Herstellung von Einkristallen durch Rekristallisation nach CARPENTER und ELAM[18]: Wir erhielten auf diesem Wege Einkristalle bis zu 10 cm Länge.

b) Röntgenographische Justierung und Schleifen der Kristallplatten.

Da unsere Kristalle keine natürlichen Flächen besaßen, mußte die Justierung auf röntgenographischem Wege durchgeführt werden. Wir haben nach einem Verfahren von GRENNINGER[19] mit LAUE-Rückstrahlaufnahmen gearbeitet. Dieses Verfahren beruht darauf, daß man bei einer unsymmetrischen LAUE-Aufnahme Reflexe höherer Ordnung von niedrig indizierten Ebenen infolge ihrer symmetrischen Anordnung leicht erkennen und indizieren kann.

[14] H. KÜHNE, Fortschr. Mineralog. **31** (1952) 11.
[15] G. MENZER, Z. Naturforsch. **2a** (1947) 335.
[16] Reinaluminium von Dr. FRANCKE, Frankfurt/M.
[17] P. C. BRIDGEMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60** (1925) 303.
[18] H. C. H. CARPENTER und C. F. ELAM, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **100** (1921) 329.
[19] A. B. GRENNINGER, Z. Kristallogr. **91** (1935) 424.

Um den Aluminium-Kristall parallel (1, 1, 0) anzuschleifen, wurden mit dem Schleifgoniometer zwei zueinander senkrecht stehende Flächen angeschliffen. Die Lage der einen Fläche wurde so gewählt, daß sie angenähert parallel zu (1, 1, 0) verlief, die andere Fläche diente als Bezugsfläche. Der angeschliffene Kristall wurde auf einen Goniometerkopf gesetzt und die Bezugsfläche im Zweikreisgoniometer senkrecht zur Achse des Goniometerkopfes einjustiert. Darauf wurde der Goniometerkopf in eine Laue-Kamera, die einen Teilkreis mit einer Winkelteilung trug, gebracht. Schließlich wurde die parallel zur Goniometerachse stehende, angenähert parallel (1, 1, 0) geschliffene Kristallfläche lichtoptisch senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl einjustiert. Dann wurde eine Laue-Aufnahme hergestellt. Auf den Laue-Aufnahmen wurde der Reflex (1, 1, 0) (n) indiziert, ausgemessen und in ein Polarkoordinatennetz übertragen. Aus diesem Netz läßt sich der Winkel γ zwischen der angenähert parallel (1, 1, 0) geschliffenen Fläche und der Netzebene (1, 1, 0) aus der Gleichung $d = r \cdot \operatorname{tg} 2\gamma$ bestimmen. (d = Abstand des Laue-Punktes vom Durchstoßpunkt des Primärstrahles, r = Abstand Kristall — Film). Kennt man γ, so kann man den Anschliff der Fläche (1, 1, 0) verbessern. Hierbei diente die Bezugsfläche zur Richtungsorientierung. Nach erfolgtem Anschliff wurde das Justierverfahren wiederholt, bis die Schlifffläche parallel zur Netzebene verlief (Fehlergrenze des Verfahrens $\pm$ 20′). Die übrigen Flächen, d. h. die zu (1, 1, 0) parallele Gegenfläche sowie die Fläche (1, 1, 0) wurden nach demselben Verfahren angeschliffen.

Zum Schluß wurden die angeschliffenen Platten auf Parallelität geprüft. Betrug die Winkelabweichung der beiden parallelen Flächen mehr als 5′, so wurden diese Platten verworfen.

c) Gitterstörungen der Einkristallplatten und deren Beseitigung.

Da sich Aluminium-Einkristallplatten leicht deformieren lassen, haben wir die fertig bearbeiteten Einkristallplatten auf Gitterstörungen untersucht. Die aus der Schmelze gezüchteten Kristalle waren besonders weich. Laue-Durchstrahlaufnahmen der aus ihnen angefertigten Platten zeigten Interferenzpunkte, die in der Schleifrichtung verzerrt waren und daher auf eine stärkere Deformation in dieser Richtung schließen ließen. Messungen des integralen Reflexionsvermögens der Interferenzen (2, 0, 0), (4, 2, 0) und (4, 4, 0) dieser Platten ergaben Doppelreflexe, deren Maxima im allgemeinen um $1^1/_2{}^\circ$ auseinander

lagen. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir bei der Vermessung anderer Stellen dieser Platten. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß beim Schleifen größere Kristallbezirke geglitten und um Winkel von ca. $1^1/_2^\circ$ gegeneinander verdreht worden sind. Wir haben versucht, diese Störungen durch eine Wärmebehandlung zu beseitigen. Aber selbst bei Temperaturen von 600° und Temperzeiten bis zu 300 Stunden hatten wir keinen Erfolg. Diese Platten konnten daher für unsere Messungen nicht verwendet werden.

Anders lagen die Verhältnisse bei Platten, die aus durch Rekristallisation gewonnenen Kristallen hergestellt worden waren. LAUE-Aufnahmen dieser Platten, die eine Dicke von 1,5 bis 3 mm besaßen, zeigten eine Verdoppelung der Interferenzpunkte, und zwar waren alle Reflexe in radialer Richtung aufgespalten. Offenbar wird durch den Schleifprozeß die Mosaikstruktur der äußersten Oberflächenschichten verändert und damit die Extinktion dieser Schichten herabgesetzt, so daß sie stärker streuen als die nicht gestörten und idealer gebauten Kristallbereiche im Innern der Platte. SAKISAKA und SUMOTO[20] haben einen ähnlichen Effekt am Quarz beobachtet. Platten, die dünner als 1 mm waren, zeigten diese Erscheinung nicht; ihre LAUE-Punkte waren homogen geschwärzt. Hier werden wohl alle Kristallbezirke durch den Schleifvorgang gleichmäßig erfaßt und es entsteht eine einheitliche Mosaikstruktur. Messungen des integralen Reflexionsvermögens dieser Platten ergaben sehr unregelmäßige, zum Teil mit Höckern versehene Reflexionskurven, und verschiedene Stellen derselben Platte lieferten Ergebnisse, die sich bis zu 60% unterschieden.

Auch bei diesen Platten haben wir versucht, die Störungen durch eine Wärmebehandlung zu beseitigen und haben überraschend gute Erfolge erzielt. Die Registrierkurven der Einkristallplatten waren nach der Wärmebehandlung glatt und die an verschiedenen Stellen derselben Platte gemessenen Werte für das integrale Reflexionsvermögen ergaben maximal Differenzen bis zu 8%. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Integralen Reflexionsvermögens der Reflexe (2, 0, 0) und (4, 4, 4) als Funktion der Zeit der Wärmebehandlung, die bei 600° C durchgeführt wurde. Zunächst steigt mit der Zeit der Wärmebehandlung das integrale Reflexionsvermögen beider Interferenzen an, d. h. die Gitterstörungen und Inhomogenitäten werden beseitigt. Bei längerer Wärmebehandlung nimmt das integrale Reflexionsvermögen von (2, 0, 0) wieder ab,

[20] Y. SAKISAKA und J. SUMOTO, Proc. Math. Phys. Soc. Japan **13** (1931) 211.

da sich immer größere kohärent streuende Bereiche bilden, die Extinktion nimmt im gleichen Maße zu und das integrale Reflexionsvermögen nimmt ab. Beim Reflex (4, 4, 4), der nur eine sehr geringe Extinktion zeigt, steigt dagegen das integrale Reflexionsvermögen auf einen konstanten Endwert. Entsprechend diesen Ergebnissen haben wir alle Kristallplatten, die für die Messungen des integralen Reflexionsvermögens verwendet wurden, 300 Stunden bei 600° C getempert. Trotz dieser Wärmebehandlung zeigten einige dickere Platten noch immer eine stärkere Abhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens vom Ort der Durchstrahlung. Auf Laue-Durchstrahl-Aufnahmen solcher Platten waren neben den starken Laue-Punkten schwächere Reflexe zu erkennen. Es mußten also Kristallblöckchen vorhanden sein, die gegenüber dem Einkristall etwas anders orientiert waren, und zwar so, daß sie bei der Rekristallisation während der Wärmebehandlung nicht mehr in den Kristallverband aufgenommen wurden. Da solche Kristallplatten ein stark verändertes integrales Reflexionsvermögen zeigen, durften für unsere Messungen nur einwandfreie, durch sorgfältige Untersuchungen ausgewählte Platten verwendet werden.

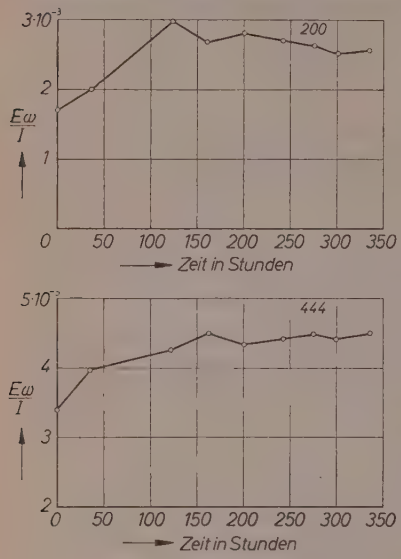


Abb. 1. Einfluß der Wärmebehandlung auf das integrale Reflexionsvermögen der Reflexe (2, 0, 0) und (4, 4, 4). Es ist das integrale Reflexionsvermögen als Funktion der Zeit (Stunden) aufgetragen.

3. Pulvermessungen.

Für die Pulvermessungen stand ein feinteiliges, flitterartiges Aluminiumpulver[21] zur Verfügung, das geringe Verunreinigungen an Eisen, Silicium, Kupfer und Arsen enthielt. Aus dem Pulver wurden etwa 1 mm dicke Platten gepreßt. Röntgenaufnahmen dieser Pulverplatten ließen keine Textur erkennen und Extinktion war wegen der geringen

[21] Aluminiumpulver, fein. E. Merck, Darmstadt.

Teilchengröße (mittlerer Teilchendurchmesser ca. $3\,\mu$) nicht zu erwarten. Die Vermessung der Pulverreflexe erfolgte mit der Ionisationskammer in symmetrischer Durchstrahlung nach dem im Teil II[3] beschriebenen Verfahren. Aus den Meßergebnissen wurde Q nach der Gleichung[22]

$$Q = \frac{A_{hkl}}{A} \cdot \frac{4\pi r \cdot \sin 2\vartheta}{p \cdot l \cdot t_0} \cdot \frac{\varrho}{\varrho'} \qquad (1)$$

ermittelt. (A_{hkl} bzw. A = Galvanometerausschlag entsprechend der Leistung des Reflexes (h, k, l), soweit er in die Ionisationskammer fällt, bzw. entsprechend der Leistung des durch die Pulverplatte geschwächten Primärstrahles, r = Abstand Pulverplatte — Ionisationskammer, ϑ = Glanzwinkel, ϱ = Dichte des Kristalls, ϱ' = Dichte der Pulverplatte, p = Flächenhäufigkeitsfaktor, l = Höhe des Ionisationskammer-Spaltes, t_0 = Dicke der Pulverplatte). Um einen guten Mittelwert für Q zu erhalten, wurden mehrere Platten etwas verschiedener Dicke vermessen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Ergebnisse der Pulvermessungen (Meßreihe I).

Platte Nr.	Dicke mm	$Q_{1,1,1}$	$Q_{2,0,0}$	$Q_{2,2,0}$	$Q_{3,1,1}$	$Q_{2,2,2}$
1	1,028	$23{,}35 \cdot 10^{-3}$	$17{,}88 \cdot 10^{-3}$	$8{,}05 \cdot 10^{-3}$	$5{,}18 \cdot 10^{-3}$	$4{,}54 \cdot 10^{-3}$
2	1,049	$23{,}72 \cdot 10^{-3}$	$18{,}40 \cdot 10^{-3}$	$8{,}45 \cdot 10^{-3}$	$4{,}92 \cdot 10^{-3}$	$4{,}87 \cdot 10^{-3}$
3	1,240	$24{,}45 \cdot 10^{-3}$	$17{,}90 \cdot 10^{-3}$	$6{,}66 \cdot 10^{-3}$	$5{,}21 \cdot 10^{-3}$	$4{,}91 \cdot 10^{-3}$
4	1,013	$23{,}91 \cdot 10^{-3}$	$18{,}57 \cdot 10^{-3}$	$7{,}98 \cdot 10^{-3}$	$5{,}37 \cdot 10^{-3}$	$4{,}73 \cdot 10^{-3}$
5	1,231	$24{,}17 \cdot 10^{-3}$		$7{,}13 \cdot 10^{-3}$		$4{,}66 \cdot 10^{-3}$
6	1,110		$17{,}84 \cdot 10^{-3}$		$5{,}11 \cdot 10^{-3}$	
Mittelwert:		$23{,}92 \cdot 10^{-3}$	$18{,}13 \cdot 10^{-3}$	$7{,}61 \cdot 10^{-3}$	$5{,}17 \cdot 10^{-3}$	$4{,}73 \cdot 10^{-3}$

4. Die Bestimmung der Extinktion der Einkristallplatten.

Wir haben im Teil II ausführlich das Verfahren zur Bestimmung der Sekundärextinktion beschrieben. Dieses Verfahren kann dann angewendet werden, wenn mehrere Kristallplatten verschiedener Dicke, aber mit derselben Mosaikstruktur vorhanden sind oder wenn, wie im Teil III, ein und dieselbe Kristallplatte schrittweise dünner geschliffen werden kann. Beide Wege sind beim Aluminium nicht gangbar, weil, wie wir eben gesehen haben, beim Schleifen die Mosaikstruktur der Einkristallplatten gestört wird. Diese Störung läßt sich durch eine Wärmebehandlung rückgängig machen, doch bestand kaum Aussicht,

[22] Siehe zum Beispiel R. W. James, The optical principles of the diffraction of X-rays. G. Bell and Sons, London 1950, speziell S. 49.

auf diesem Wege verschiedene Platten mit derselben Mosaikstruktur herzustellen. Wir haben daher für jede einzelne Kristallplatte eine eigene Extinktionsfunktion bestimmt, indem wir das integrale Reflexionsvermögen einiger Einkristallreflexe mit den entsprechenden Q-Werten von Pulverpräparaten nach der Beziehung

$$\left(\frac{E \cdot \omega}{I}\right)_K = Q_P \cdot \frac{t_0}{\cos \vartheta} \cdot e^{-\frac{\mu \cdot t_0}{\cos \vartheta}} \tag{2}$$

verglichen haben. Hierin bedeutet $\left(\frac{E \cdot \omega}{I}\right)_K$ das integrale Reflexionsvermögen des Kristalls, (E = Gesamtenergie, die in die Ionisationskammer fällt, wenn der Kristall mit der Winkelgeschwindigkeit ω durch die Reflexionsstellung hindurchgedreht wird, I = Leistung des auf die Kristallplatte fallenden Primärstrahles), Q_P ist durch Gl. 1 definiert, t_0 = Dicke der Einkristallplatte, ϑ = Glanzwinkel, $\mu = \mu_0 + \varepsilon$ μ_0 = Schwächungskoeffizient, ε = Extinktionskoeffizient.

Tabelle 2. Die Werte von ε für die Reflexe bis (5, 5, 1).

hkl	Platte I $t_0 = 0{,}576\,^m/_m$	Platte II $t_0 = 0{,}542\,^m/_m$	Platte III $t_0 = 0{,}537\,^m/_m$
111	15,25	12,01	13,10
200	10,64	9,72	9,91
220	5,81	5,60	5,71
311	3,95	3,80	3,92
222	3,88	3,58	3,65
400	2,39	2,26	2,32
331	1,71	1,60	1,66
420	1,55	1,43	1,48
422	0,98	0,91	0,94
511	0,70	0,67	0,68
333	0,70	0,67	0,68
440	0,44	0,39	0,42
531	0,33	0,31	0,32
600	0,29	0,28	0,28
442	0,29	0,28	0,28
620	0,21	0,20	0,20
533	0,16	0,15	0,15
622	0,16	0,15	0,15
444	0,12	0,12	0,12
711	0,10	0,10	0,10
551	0,08	0,08	0,08

Mit $\mu_0 = 13{,}190$ für *Mo-K*α-Strahlung konnte ε nach

$$\varepsilon = -\left[\log\left(\frac{E\omega}{I}\right)_K - \log Q_P + \log\frac{\cos\vartheta}{t_0}\right]\cdot\frac{\cos\vartheta}{t_0\cdot\log e} - \mu_0 \qquad (3)$$

berechnet werden. Hat man ε für einige Interferenzen einer Kristallplatte bestimmt, so läßt sich die Funktion $\varepsilon = f(Q)$ ermitteln, aus der für alle schwachen Reflexe die erforderlichen Zahlenangaben für ε entnommen werden können. In Abb. 2 ist $\varepsilon = f(Q)$ für die drei parallel (1, 1, 0) geschliffenen Kristallplatten, die für die weiteren Messungen

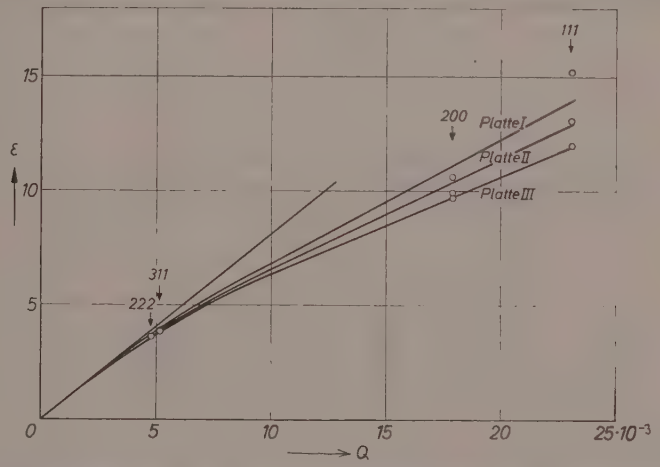


Abb. 2. Die Ergebnisse der Extinktionsbestimmungen am Aluminium. Es ist $\varepsilon = f(Q)$ für die 3 parallel (1, 1, 0) geschliffenen Standardplatten angegeben.

Verwendung fanden, angegeben und Tab. 2 enthält die Zahlenangaben für ε bis zum Reflex (5, 5, 1).

Für die schwachen Reflexe ab (4, 4, 4) haben alle drei Platten dieselben Extinktionskoeffizienten und ab (5, 5, 1) beträgt die Extinktionskorrektur an Q weniger als $^1/_2\%$. Für die schwächeren Reflexe wurde die Extinktionskorrektur nach $\varepsilon = 815 \cdot Q$ berechnet. Auch bei den starken Reflexen sind die Unterschiede im Extinktionskoeffizienten nicht erheblich. Die Meßpunkte (siehe Abb. 2) liegen gut um die entsprechenden Ausgleichskurven. Lediglich der Reflex (2, 2, 0) bildet eine Ausnahme. Die ε-Werte werden nach diesem Verfahren viel zu groß gefunden und es liegt der Verdacht nahe, daß der aus Pulvermessungen abgeleitete Q-Wert dieses Reflexes durch Textur verfälscht ist.

Um dieses zu prüfen, wurden mit unserem Norelco-Zählrohrgerät Kontrollmessungen an Pulverpräparaten durchgeführt. Das Meßverfahren ist im Teil III[4] ausführlich beschrieben worden. Das bereits für die früheren Messungen (siehe Tab. 1) benutzte feinteilige, flitterartige Aluminiumpulver wurde in symmetrischer Oberflächenreflexion teils in lockerer Aufschüttung, teils in stark gepreßten Platten vermessen. Dabei zeigte sich, daß die Leistung des Reflexes (2, 2, 0) im Verhältnis zur Leistung benachbarter Reflexe mit steigender Packungsdichte zunahm, ein Beweis dafür, daß sich die Teilchen des Aluminiumpulvers bevorzugt mit der Ebene (2, 2, 0) parallel zur Plattenoberfläche einordnen. In Übereinstimmung damit wurde der Reflex (2, 2, 0) im Durchstrahlungsfall bei stark gepreßten Platten stets zu klein gefunden.

Da sich im Laufe dieser Messungen zeigte, daß mit dem vorhandenen Aluminiumpulver selbst bei sehr schwach gepreßten Platten eine Textur nicht zu vermeiden war, haben wir neue Pulverplatten

1. aus gefeiltem Aluminium (mittlere Teilchengröße 3—5 μ),

2. aus Aluminiumpulver aus Bitterfeld (mittlere Teilchengröße ca. 3 μ)

hergestellt. In beiden Fällen handelte es sich um Aluminium größter Reinheit. Beide Präparate lieferten im wesentlichen dieselben Ergebnisse, doch waren die Schwankungen der an den Bitterfelder Präparaten durchgeführten Messungen bedeutend geringer. Am Bitterfelder Präparat haben wir die Reflexe (1, 1, 1) und (2, 0, 0) mit der Ionisationskammer vermessen, und zwar haben wir, da bei der Verwendung von *Mo-Kα*-Strahlung die Interferenzkegel dieser beiden Reflexe sehr nahe beieinander liegen, die Summe der reflektierten Leistungen bestimmt. Daraus haben wir die Q-Werte unter Benutzung des mit dem Zählrohrgerät bestimmten Verhältnisses der reflektierten Leistungen ermittelt. Mit dem Zählrohrgerät wurden alle Reflexe bis (4, 2, 0) relativ vermessen. Aus diesen Messungen wurden die Q-Werte dieser Reflexe, wie es im Teil III[4] für das Lithiumfluorid beschrieben ist, abgeleitet. Tab. 3 enthält die Ergebnisse dieser Messungen an Bitterfelder Präparaten (Meßreihe II). Zum Vergleich sind unter Meßreihe I für die Reflexe (1, 1, 1) bis (2, 2, 2) die Resultate am feinteiligen, flitterartigen Aluminiumpulver (aus Tab. 1 entnommen), für die Reflexe (4, 0, 0) bis (4, 2, 0) die aus Einkristallmessungen abgeleiteten Q-Werte unter Berücksichtigung der Extinktion gegenübergestellt. Bis auf den Reflex (2, 2, 0), dessen Q-Wert in Meßreihe I durch Textur verfälscht ist, ist die Übereinstimmung beider Meßreihen befriedigend.

Tabelle 3.

Reflex	Q (Meßreihe I)	Q (Meßreihe II)	Differenz in %
1, 1, 1	$23{,}92 \cdot 10^{-3}$	$23{,}10 \cdot 10^{-3}$	3,2
2, 0, 0	$18{,}13 \cdot 10^{-3}$	$17{,}88 \cdot 10^{-3}$	1,4
2, 2, 0	$(7{,}61) \cdot 10^{-3}$	$8{,}26 \cdot 10^{-3}$	—
3, 1, 1	$5{,}17 \cdot 10^{-3}$	$5{,}17 \cdot 10^{-3}$	0,0
2, 2, 2	$4{,}73 \cdot 10^{-3}$	$4{,}74 \cdot 10^{-3}$	0,3
4, 0, 0	$2{,}87 \cdot 10^{-3}$	$2{,}87 \cdot 10^{-3}$	0,0
3, 3, 1	$2{,}04 \cdot 10^{-3}$	$1{,}98 \cdot 10^{-3}$	3,0
4, 2, 0	$1{,}84 \cdot 10^{-3}$	$1{,}89 \cdot 10^{-3}$	2,8

Ergebnisse der Pulvermessen. Die Q-Werte der Reflexe (1, 1, 1) bis (2, 2, 2) der Meßreihe I stammen aus Pulvermessungen mit der Ionisationskammer, die der Reflexe (4, 0, 0), (3, 3, 1) und (4, 2, 0) der Meßreihe I aus Einkristallmessungen. Unter Meßreihe II sind die aus den Relativmessungen mit dem Zählrohrgerät abgeleiteten Q-Werte aufgeführt. Der eingeklammerte Wert der Meßreihe I ist durch Textur verfälscht. Aus Einkristallmessungen erhält man in guter Übereinstimmung mit Meßreihe II $Q_{2,2,0} = 8{,}20 \cdot 10^{-3}$.

Aus den unter Meßreihe II angegebenen Q-Werten der Tab. 3 wurden die Strukturamplituden ermittelt und in Tab. 5 übernommen. Die für die Fehlerdiskussion benutzten Fehlerschranken wurden entsprechend der letzten Spalte in Tab. 3 zu 1,5% für die Reflexe (1, 1, 1), (3, 3, 1) und (4, 2, 0), 1% für die übrigen Reflexe der Tab. 3 (bezogen auf die Strukturamplituden) angesetzt.

5. Die Strukturamplituden und die Bestimmung des Temperaturfaktors.

Um die Strukturamplituden der Reflexe (4, 2, 2) bis (10, 0, 0) zu ermitteln, haben wir das integrale Reflexionsvermögen für diese Reflexe an drei ca. 0,5 mm dicken Einkristallplatten im symmetrischen bzw. asymmetrischen Durchstrahlungsfall bestimmt. An jeder Platte wurden die Reflexe (h, k, l) und $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$ vermessen, um den Einfluß von Schleif- und Justierfehlern auszuschalten.

Tab. 4 enthält die Meßergebnisse ohne Berücksichtigung der Extinktion (Q'). Nach Anbringung der Extinktionskorrektur wurden daraus die Strukturamplituden F_{exp} berechnet. Diese sind für alle Reflexe in Tab. 5 angegeben und in Abb. 3 sind die Strukturamplituden F_{exp} als Funktion von $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ aufgetragen. Die ausgezogene Kurve ist die Ausgleichskurve durch die Meßpunkte.

Tabelle 4.

Ergebnisse der Einkristallmessungen ohne Berücksichtigung der Extinktion (Q') an den drei parallel (1, 1, 0) geschliffenen Standardplatten. An den Platten I und II wurden alle Reflexe, an der Platte III einige Reflexe zweimal (d. h. (h, k, l) und $(h, \bar{k}, \bar{l})$) vermessen.

hkl	Platte I $t_0 = 0{,}576$		Platte II $t_0 = 0{,}542$		Platte III $t_0 = 0{,}537$	
111	$981{,}10 \cdot 10^{-5}$	$1123{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1269{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1145{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1432{,}00 \cdot 10^{-5}$	
200	$970{,}00 \cdot 10^{-5}$	$966{,}90 \cdot 10^{-5}$	$1100{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1003{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1134{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1005{,}00 \cdot 10^{-5}$
220	$578{,}00 \cdot 10^{-5}$	$581{,}50 \cdot 10^{-5}$	$581{,}70 \cdot 10^{-5}$	$610{,}00 \cdot 10^{-5}$	$608{,}30 \cdot 10^{-5}$	$631{,}20 \cdot 10^{-5}$
311	$436{,}00 \cdot 10^{-5}$	$391{,}00 \cdot 10^{-5}$	$398{,}30 \cdot 10^{-5}$	$421{,}50 \cdot 10^{-5}$	$391{,}20 \cdot 10^{-5}$	$417{,}60 \cdot 10^{-5}$
222	$373{,}00 \cdot 10^{-5}$	$364{,}00 \cdot 10^{-5}$	$392{,}70 \cdot 10^{-5}$	$400{,}00 \cdot 10^{-5}$	$363{,}00 \cdot 10^{-5}$	
400	$252{,}10 \cdot 10^{-5}$	$240{,}50 \cdot 10^{-5}$	$262{,}10 \cdot 10^{-5}$	$257{,}20 \cdot 10^{-5}$	$262{,}00 \cdot 10^{-5}$	$269{,}20 \cdot 10^{-5}$
331	$167{,}00 \cdot 10^{-5}$	$176{,}20 \cdot 10^{-5}$	$182{,}20 \cdot 10^{-5}$	$184{,}60 \cdot 10^{-5}$	$187{,}30 \cdot 10^{-5}$	
420	$167{,}20 \cdot 10^{-5}$	$162{,}70 \cdot 10^{-5}$	$168{,}10 \cdot 10^{-5}$	$170{,}30 \cdot 10^{-5}$	$174{,}50 \cdot 10^{-5}$	
422	$104{,}00 \cdot 10^{-5}$	$102{,}30 \cdot 10^{-5}$	$108{,}20 \cdot 10^{-5}$	$113{,}60 \cdot 10^{-5}$	$108{,}40 \cdot 10^{-5}$	$118{,}10 \cdot 10^{-5}$
511	$77{,}90 \cdot 10^{-5}$	$80{,}80 \cdot 10^{-5}$	$82{,}60 \cdot 10^{-5}$	$82{,}10 \cdot 10^{-5}$	$80{,}80 \cdot 10^{-5}$	
333	$79{,}90 \cdot 10^{-5}$	$78{,}20 \cdot 10^{-5}$	$85{,}30 \cdot 10^{-5}$	$77{,}30 \cdot 10^{-5}$		
440	$51{,}20 \cdot 10^{-5}$	$51{,}10 \cdot 10^{-5}$	$52{,}10 \cdot 10^{-5}$	$53{,}90 \cdot 10^{-5}$	$52{,}90 \cdot 10^{-5}$	
531	$38{,}00 \cdot 10^{-5}$	$39{,}80 \cdot 10^{-5}$	$40{,}75 \cdot 10^{-5}$	$42{,}07 \cdot 10^{-5}$	$39{,}83 \cdot 10^{-5}$	$40{,}12 \cdot 10^{-5}$
600	$36{,}10 \cdot 10^{-5}$	$37{,}00 \cdot 10^{-5}$	$38{,}90 \cdot 10^{-5}$	$38{,}50 \cdot 10^{-5}$	$37{,}25 \cdot 10^{-5}$	
442	$36{,}60 \cdot 10^{-5}$	$36{,}60 \cdot 10^{-5}$	$36{,}70 \cdot 10^{-5}$	$38{,}10 \cdot 10^{-5}$		
620	$26{,}05 \cdot 10^{-5}$	$26{,}06 \cdot 10^{-5}$	$27{,}12 \cdot 10^{-5}$	$26{,}30 \cdot 10^{-5}$	$27{,}10 \cdot 10^{-5}$	$26{,}61 \cdot 10^{-5}$
533	$20{,}70 \cdot 10^{-5}$	$22{,}40 \cdot 10^{-5}$	$21{,}80 \cdot 10^{-5}$	$22{,}10 \cdot 10^{-5}$		
622	$21{,}00 \cdot 10^{-5}$	$20{,}90 \cdot 10^{-5}$	$20{,}30 \cdot 10^{-5}$	$19{,}98 \cdot 10^{-5}$	$21{,}00 \cdot 10^{-5}$	$21{,}90 \cdot 10^{-5}$
444	$15{,}33 \cdot 10^{-5}$	$14{,}57 \cdot 10^{-5}$	$15{,}30 \cdot 10^{-5}$	$16{,}30 \cdot 10^{-5}$	$16{,}30 \cdot 10^{-5}$	
711	$12{,}70 \cdot 10^{-5}$	$13{,}52 \cdot 10^{-5}$	$12{,}73 \cdot 10^{-5}$	$15{,}36 \cdot 10^{-5}$		
551	$12{,}80 \cdot 10^{-5}$	$12{,}30 \cdot 10^{-5}$	$12{,}81 \cdot 10^{-5}$	$12{,}28 \cdot 10^{-5}$		
640	$11{,}54 \cdot 10^{-5}$	$11{,}60 \cdot 10^{-5}$	$11{,}02 \cdot 10^{-5}$	$11{,}90 \cdot 10^{-5}$		

642	$9{,}39 \cdot 10^{-5}$	$9{,}78 \cdot 10^{-5}$	$9{,}34 \cdot 10^{-5}$	$8{,}98 \cdot 10^{-5}$		
553	$9{,}00 \cdot 10^{-5}$	$8{,}61 \cdot 10^{-5}$	$9{,}13 \cdot 10^{-5}$	$9{,}14 \cdot 10^{-5}$		
731	$7{,}82 \cdot 10^{-5}$	$8{,}38 \cdot 10^{-5}$	$8{,}24 \cdot 10^{-5}$	$8{,}23 \cdot 10^{-5}$		
800	$6{,}14 \cdot 10^{-5}$	$6{,}46 \cdot 10^{-5}$	$6{,}49 \cdot 10^{-5}$	$6{,}23 \cdot 10^{-5}$	$6{,}37 \cdot 10^{-5}$	
733	$5{,}81 \cdot 10^{-5}$	$6{,}09 \cdot 10^{-5}$	$5{,}93 \cdot 10^{-5}$	$5{,}74 \cdot 10^{-5}$		
820	$5{,}24 \cdot 10^{-5}$	$5{,}11 \cdot 10^{-5}$	$5{,}19 \cdot 10^{-5}$	$5{,}21 \cdot 10^{-5}$	$5{,}46 \cdot 10^{-5}$	
644	$5{,}60 \cdot 10^{-5}$	$5{,}51 \cdot 10^{-5}$	$5{,}44 \cdot 10^{-5}$	$5{,}61 \cdot 10^{-5}$		
822	$4{,}44 \cdot 10^{-5}$	$4{,}54 \cdot 10^{-5}$	$4{,}74 \cdot 10^{-5}$	$4{,}41 \cdot 10^{-5}$	$4{,}87 \cdot 10^{-5}$	$4{,}28 \cdot 10^{-5}$
660	$4{,}33 \cdot 10^{-5}$	$4{,}51 \cdot 10^{-5}$	$4{,}44 \cdot 10^{-5}$	$4{,}18 \cdot 10^{-5}$		
555	$4{,}21 \cdot 10^{-5}$	$3{,}90 \cdot 10^{-5}$	$4{,}11 \cdot 10^{-5}$	$4{,}24 \cdot 10^{-5}$		
751	$4{,}17 \cdot 10^{-5}$	$3{,}90 \cdot 10^{-5}$	$3{,}86 \cdot 10^{-5}$	$3{,}86 \cdot 10^{-5}$	$3{,}93 \cdot 10^{-5}$	$4{,}16 \cdot 10^{-5}$
662	$3{,}77 \cdot 10^{-5}$	$3{,}87 \cdot 10^{-5}$	$5{,}75 \cdot 10^{-5}$	$3{,}57 \cdot 10^{-5}$	$3{,}52 \cdot 10^{-5}$	
911	$3{,}49 \cdot 10^{-5}$	$3{,}28 \cdot 10^{-5}$	$3{,}59 \cdot 10^{-5}$	$3{,}62 \cdot 10^{-5}$		
842	$3{,}14 \cdot 10^{-5}$	$3{,}22 \cdot 10^{-5}$	$3{,}22 \cdot 10^{-5}$	$3{,}06 \cdot 10^{-5}$		
664	$2{,}71 \cdot 10^{-5}$	$2{,}99 \cdot 10^{-5}$	$2{,}95 \cdot 10^{-5}$	$2{,}64 \cdot 10^{-5}$	$2{,}84 \cdot 10^{-5}$	
931	$2{,}53 \cdot 10^{-5}$	$2{,}76 \cdot 10^{-5}$	$2{,}88 \cdot 10^{-5}$	$2{,}79 \cdot 10^{-5}$		
844	$2{,}87 \cdot 10^{-5}$	$2{,}70 \cdot 10^{-5}$	$2{,}62 \cdot 10^{-5}$	$2{,}64 \cdot 10^{-5}$		
933	$2{,}85 \cdot 10^{-5}$	$2{,}48 \cdot 10^{-5}$	$2{,}81 \cdot 10^{-5}$	$2{,}63 \cdot 10^{-5}$		
771	$2{,}52 \cdot 10^{-5}$	$2{,}51 \cdot 10^{-5}$	$2{,}78 \cdot 10^{-5}$	$2{,}59 \cdot 10^{-5}$		
755	$2{,}81 \cdot 10^{-5}$	$2{,}47 \cdot 10^{-5}$	$2{,}73 \cdot 10^{-5}$	$2{,}45 \cdot 10^{-5}$	$2{,}76 \cdot 10^{-5}$	
1000	$2{,}87 \cdot 10^{-5}$	$2{,}78 \cdot 10^{-5}$	$1{,}95 \cdot 10^{-5}$	$2{,}28 \cdot 10^{-5}$	$2{,}37 \cdot 10^{-5}$	

Tab. 5 enthält außer den F_{exp} die theoretischen Strukturamplituden F_{theor}, die wir unter Benutzung der von Viervoll und Ögrim[23] ange-

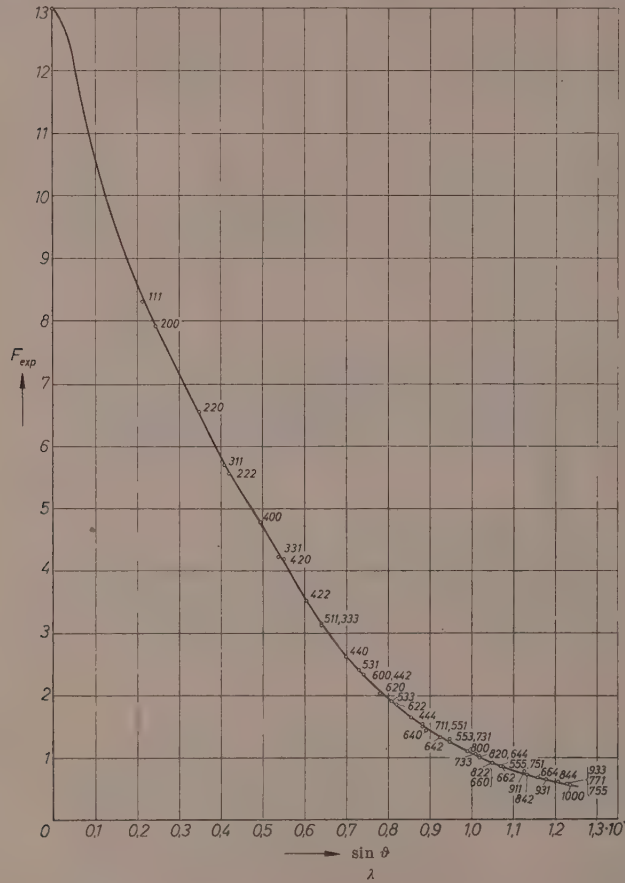


Abb. 3. Die Strukturamplituden F_{exp} vom Aluminium, bezogen auf 1 Atom. Durch die Meßpunkte ist die Interpolationskurve F_{sym} gezeichnet.

gebenen Atomformfaktoren f_{Al} berechnet haben. Die hierzu erforderliche Konstante B des Debye-Wallerschen Temperaturfaktors haben wir mit Hilfe der experimentellen Strukturamplituden zwischen $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}7$ bis 1,2 aus

$$F_{exp} = f_{Al} \cdot e^{-B\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2}$$

[23] H. Viervoll und O. Ögrim, Acta Crystallogr. 2 (1949) 277.

Tabelle 5. Experimentelle (F_{exp}) und theoretische (F_{theor}) Strukturamplituden von Aluminium bei Zimmertemperatur. In den letzten Spalten sind die Fehlergrenzen angegeben. Einzelheiten siehe Text.

$h\,k\,l$	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	Q	F_{exp}	F_{theor}	Fehler in F der Einzelmessung	des Mittelwertes	für die Fehlerortsfunktion
1, 1, 1	0,2143	$2310 \cdot 10^{-5}$	$8{,}32_6$	$8{,}51_9$			1,5
2, 0, 0	0,2474	1788	$7{,}91_7$	$7{,}98_9$			1,0
2, 2, 0	0,3499	825,7	$6{,}54_2$	$6{,}50_7$			1,0
3, 1, 1	0,4102	517,0	$5{,}70_1$	$5{,}68_2$			1,0
2, 2, 2	0,4286	474,3	$5{,}55_2$	$5{,}51_0$			1,0
4, 0, 0	0,4948	286,6	$4{,}78_6$	$4{,}57_6$			1,0
3, 3, 1	0,5392	198,1	$4{,}21_8$	$4{,}04_9$			1,5
4, 2, 0	0,5532	189,0	$4{,}19_7$	$3{,}89_9$			1,5
4, 2, 2	0,6060	116,70	$3{,}50_9$	$3{,}34_8$	2,2	1,0	1,0
5, 1, 1	0,6427	85,84	$3{,}14_0$	$3{,}02_0$	2,0	1,0	1,0
3, 3, 3	0,6427	84,55	$3{,}11_6$	$3{,}02_0$	2,0	1,0	1,0
4, 4, 0	0,6998	53,09	$2{,}62_6$	$2{,}57_0$	1,5	0,6	1,0
5, 3, 1	0,7320	41,69	$2{,}40_4$	$2{,}35_4$	1,7	0,9	1,5
6, 0, 0	0,7423	38,62	$2{,}33_9$	$2{,}27_5$	1,5	0,7	1,0
4, 4, 2	0,7423	38,59	$2{,}33_8$	$2{,}27_5$	1,5	0,7	1,0
6, 2, 0	0,7825	26,99	$2{,}02_6$	$2{,}03_0$	1,0	0,4	1,5
5, 3, 3	0,8112	22,35	$1{,}89_0$	$1{,}89_5$	2,2	1,0	1,5
6, 2, 2	0,8206	21,18	$1{,}85_3$	$1{,}82_0$	2,0	0,8	1,5
4, 4, 4	0,8572	15,65	$1{,}63_5$	$1{,}56_3$	1,7	0,6	1,5
7, 1, 1	0,8835	13,35	$1{,}53_4$	$1{,}50_0$	2,0	0,8	1,0
5, 5, 1	0,8835	12,47	$1{,}48_3$	$1{,}50_0$	1,8	0,9	1,0
6, 4, 0	0,8922	11,52	$1{,}43_2$	$1{,}43_5$	2,0	1,0	1,5
6, 4, 2	0,9258	9,37	$1{,}31_1$	$1{,}30_6$	2,0	1,0	1,5
5, 5, 3	0,9502	8,95	$1{,}29_2$	$1{,}22_1$	2,4	1,2	1,5
7, 3, 1	0,9502	8,17	$1{,}23_4$	$1{,}22_1$	2,4	1,2	1,5
8, 0, 0	0,9897	6,34	$1{,}09_3$	$1{,}08_5$	1,3	0,7	1,5
7, 3, 3	1,0126	5,89	$1{,}05_3$	$1{,}00_6$	1,7	0,9	1,5
8, 2, 0	1,0202	5,24	$0{,}99_3$	$0{,}98_6$	1,6	1,0	2,0
6, 4, 4	1,0202	5,54	$1{,}02_1$	$0{,}98_6$	2,5	1,3	2,0
8, 2, 2	1,0497	4,54	$0{,}91_7$	$0{,}91_4$	1,7	0,9	2,5
6, 6, 0	1,0497	4,36	$0{,}89_9$	$0{,}91_4$	2,5	1,0	2,5
5, 5, 5	1,0714	4,11	$0{,}86_5$	$0{,}85_3$	2,5	1,3	2,0
7, 5, 1	1,0714	3,98	$0{,}85_1$	$0{,}85_3$	2,1	0,8	2,0
6, 6, 2	1,0785	3,86	$0{,}83_5$	$0{,}83_9$	1,7	0,7	2,0
9, 1, 1	1,1271	3,49	$0{,}76_6$	$0{,}74_2$	3,0	1,4	2,5

Fortsetzung von Tabelle 5.

hkl	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	Q	F_{exp}	F_{theor}	Fehler in F der Einzelmessung	des Mittelwerts	für die Fehlerortsfunktion
8, 4, 2	1,1339	$3{,}16 \cdot 10^{-5}$	$0{,}72_4$	$0{,}72_6$	2,8	1,3	2,5
6, 6, 4	1,1606	2,83	$0{,}66_5$	$0{,}68_2$	3,3	1,7	2,5
9, 3, 1	1,1802	2,74	$0{,}63_9$	$0{,}64_0$	2,5	1,5	2,5
8, 4, 4	1,2121	2,68	$0{,}60_2$	$0{,}59_4$	2,4	1,3	2,5
9, 3, 3	1,2310	2,69	$0{,}58_3$	$0{,}56_4$	3,0	1,6	2,5
7, 7, 1	1,2310	2,60	$0{,}57_2$	$0{,}56_4$	3,0	1,6	2,5
7, 5, 5	1,2310	2,64	$0{,}57_7$	$0{,}56_4$	2,4	1,3	2,5
10, 0, 0	1,2371	2,44	$0{,}54_8$	$0{,}54_8$	5,0	2,5	2,5

zu $B = 0{,}78_1 \cdot 10^{-16}$ berechnet. James[8] und Mitarbeiter haben aus Tieftemperaturmessungen $B = 0{,}77168 \cdot 10^{-16}$ abgeleitet, einen Wert, der mit unserem gut übereinstimmt. Dagegen berechnet man mit der charakteristischen Temperatur des Aluminiums $\Theta = 398°$ die Konstante B zu $0{,}81_6 \cdot 10^{-16}$.

Schließlich haben wir in Tab. 6 zum Vergleich unsere Strukturamplituden F_{exp} denen anderer Autoren, soweit sie uns zur Verfügung standen, gegenübergestellt.

6. Diskussion der Meßfehler.

In Tab. 5 sind für alle Strukturamplituden die bei der Fehlerdiskussion benutzten Fehlerschranken angegeben, außerdem für die aus den Einkristallmessungen abgeleiteten Strukturamplituden die mittleren Fehler der Einzelmessung und die Fehler der Mittelwerte.

Die bei der Messung der stärksten Reflexe bis (4, 2, 0) auftretenden Fehler haben wir bereits im Zusammenhang mit den Pulvermessungen diskutiert. Die Fehler, die bei der Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens auftreten, haben wir im Teil I[2] ausführlich behandelt. Wie bei den früheren Untersuchungen wurden auch beim Aluminium nicht die rein rechnerisch ermittelten, sondern größere Fehler angesetzt (siehe Tab. 5).

Bei den mittelstarken Reflexen hängen die Fehler zum Teil von der Genauigkeit der Extinktionsfunktion ab. Am größten ist die

Tabelle 6. Vergleich der von den verschiedenen Autoren bestimmten Strukturamplituden.

hkl	I	II	III	IV	V
111	8,81	8,46	8,62	8,45	8,33
200	7,81	7,96	7,98	7,90	7,92
220	—	—	6,68	6,55	6,54
311	—	—	5,85	5,69	5,70
222	5,17	5,52	5,67	5,45	5,55
400	4,34	4,65	—	4,60	4,79
331	—	—	4,16	4,13	4,22
420	—	—	4,02	3,82	4,20
422	—	—	3,41	3,26	3,51
333	2,85	2,99	—	2,95	3,12
600	2,16	2,24	2,20	2,20	2,34
444	1,48	1,57	—	1,54	1,64
800	—	1,08	—	1,05	1,09
555	—	0,87	—	0,85	0,87

I I. A. Bearden: Pulvermessungen mit *Cu-K*α-Strahlung.
II R. W. James und Mitarbeiter: Einkristallmessungen mit *Mo-K*α-Strahlung.
III G. W. Brindley und P. Ridley: Pulvermessungen mit *Cu-K*α-Strahlung.
IV N. W. Agejew und D. L. Agejewa: Pulvermessungen mit *Cu-K*α- und *Fe-K*α-Strahlung.
V Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung.

Extinktionskorrektur beim Reflex (4, 2, 2). Laut Tab. 2 nimmt ε für diesen Reflex bei den 3 Platten die Werte 0,98, 0,91 und 0,94 an. Nehmen wir den Fehler von ε zu $\Delta\varepsilon = 0{,}1$ an, so ergibt sich daraus bei einer Plattenstärke von 0,6 mm ein Fehler von 0,6% in Q. Dieser Fehler ist aber kleiner als die übrigen bei der Messung auftretenden und im Teil I diskutierten Fehler. Da für alle anderen Reflexe die Extinktionskorrektur kleiner als beim Reflex (4, 2, 2) ist, kann der durch die Extinktionskorrektur bedingte Fehler vernachlässigt werden.

7. Die Berechnung der Elektronenverteilung.

Die Verteilung der Elektronendichte wurde mit Hilfe einer Faltungsrechnung bestimmt.

Die Elektronendichte in der Elementarzelle läßt sich nach Ewald[24] aus den Elektronendichten der Einzelatome im Raum der Elementarzelle zusammensetzen. Sei $\varrho'(\mathfrak{r})$ die kugelsymmetrische Elektronendichte-Funktion eines Aluminiumatoms (der Strich soll andeuten, daß

[24] P. P. Ewald, Proc. physic. Soc. 52 (1940) 167.

es sich hierbei um eine Funktion eines einzelnen Atoms handelt, die nicht mit der gesuchten Elektronendichte $\varrho(x, y, z)$ in der Elementarzelle identisch sein muß) so ist die Atomformamplitude F' durch

$$F'(b) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varrho'(\mathfrak{r}) \cdot e^{-2\pi i (b, \mathfrak{r})}\, d\tau_K \tag{4a}$$

gegeben[25]. In dieser Gleichung definiert $\mathfrak{r}$ den Aufpunkt. Wir setzen $\mathfrak{r} = 0$ für den Schwerpunkt des Atoms. b ist ein Vektor im reziproken Raum, und $d\tau_K$ ist ein Volumenelement im Kristallraum. Nach dem Fourierschen Reziprozitätsgesetz erhalten wir für $\varrho'(\mathfrak{r})$ ($d\tau_R$ = Volumenelement im reziproken Raum)

$$\varrho'(\mathfrak{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F'(b)\, e^{2\pi i (b, \mathfrak{r})}\, d\tau_R. \tag{4b}$$

Ewald[24], Hosemann und Bagchi[26] und Börsch-Supan[27] haben gezeigt, daß man, um $\varrho'(\mathfrak{r})$ zu erhalten, für $F'(b)$ eine beliebige Funktion einsetzen kann, wenn sie nur durch die Meßpunkte geht. Die Elektronendichte $\varrho^*(x, y, z)$ im Gitter erhält man dann durch „Entfaltung" von $\varrho'(\mathfrak{r})$ um die Atomschwerpunkte und Summation in den Zwischengebieten, sofern sich die Dichtefunktionen $\varrho'(\mathfrak{r})$ gegenseitig überlagern.

Für die praktische Berechnung der Elektronendichte ist die geeignete Wahl der $F'(b)$ von großer Bedeutung. Hierbei sind folgende Gesichtspunkte zu beachten:

a) Man wird zweckmäßig solche Funktionen $F'(b)$ benutzen, deren Fourier-Transformierte einfach zu berechnen sind.

b) Über die Meßgrenze hinaus sollen die $F'(b)$ die analytische Fortsetzung der gemessenen Strukturamplituden sein.

c) Die Berechnung der Elektronendichte $\varrho^*(x, y, z)$ wird schwierig, wenn bei der Entfaltung merkliche Beiträge zur Elektronendichte von Atomen in weiterer Entfernung vom Aufpunkt stammen.

Diese Gesichtspunkte führen dazu, für $F'(b)$ eine geeignete Funktion zu wählen, die nicht mit den F_{exp} oder F_{sym} übereinstimmen muß. Die Berechnung der Elektronendichte erfolgt dann in zwei Schritten:

---

[25] Siehe zum Beispiel M. von Laue, Röntgenstrahlinterferenzen. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1941, speziell S. 33.

[26] R. Hosemann und S. N. Bagchi, Nature 171 (1953) 785.

[27] W. Börsch-Supan. Studienarbeit IPM Darmstadt 1953.

1. Berechnung der Elektronendichte $\varrho^*(x, y, z)$ („Faltungsdichte") mit einer geeigneten Funktion von $F'(b)$.

2. Berechnung der Differenzdichten $\Delta\varrho$ durch Summation einer FOURIER-Reihe, deren Koeffizienten die Differenzen der Strukturamplituden $\Delta F'(b) = F_{exp} - F'(b)$ bzw. $\Delta F'(b) = F_{sym} - F'(b)$ sind. Aus ϱ^* und $\Delta\varrho$ erhält man die gesuchten Elektronendichten zu

$$\varrho(x, y, z) = \varrho^*(x, y, z) + \Delta\varrho(x, y, z). \tag{5}$$

Obwohl dieses Verfahren zunächst etwas kompliziert erscheint, besitzt es Vorzüge, die zusammen mit der Frage, welchen Einfluß der Verlauf der Funktion $F'(b)$ oberhalb der Meßgrenze auf die Elektronenverteilung ausübt, im Teil II[3] erörtert sind. Wählt man für $F'(b)$ eine GAUSS-Funktion oder Summen von GAUSS-Funktionen, so werden die oben erwähnten Bedingungen gut erfüllt. Man geht bei der Berechnung der Elektronendichte folgendermaßen vor:

I. Wahl der Funktion $F'(b)$.

Wir wählten für das Aluminium die GAUSS-Funktion

$$F'(b) = A \cdot 10^{-\alpha \cdot b^2}. \tag{6}$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (4b) ein, so erhält man

$$\varrho'(\mathfrak{r}) = A\left(\frac{\pi \log e}{\alpha}\right)^{3/2} \cdot 10^{-\frac{\pi^2 (\log e)^2}{\alpha} \cdot r^2}. \tag{7}$$

Um die Konstanten A und α zu bestimmen, trägt man $\log F_{exp}$ über $\left(\frac{b}{2}\right)^2 = \left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2$ auf und legt durch die Meßpunkte F_{exp} in der Nähe der Meßgrenze eine Ausgleichsgerade. Aus Steigung und Ordinatenabschnitt dieser Geraden ergibt sich

$$F_1'(b) = 3{,}413 \cdot 10^{-0{,}1300\, b^2}.$$

Diese Approximation war jedoch noch unbefriedigend, da $F_1'(b)$ nicht im ganzen Meßbereich mit F_{sym} zusammenfiel. Wir versuchten, eine bessere Approximation zu erhalten, indem wir die Logarithmen der Differenzen

$$\Delta_2 F = F_{exp} - F_1(b)$$

über $\left(\frac{b}{2}\right)^2$ auftrugen und durch diese Werte eine Ausgleichsgerade legten. Aus Steigung und Ordinatenabschnitt erhielten wir

$$F_2'(b) = 6{,}300 \cdot 10^{-0{,}481429\, b^2}.$$

Die Approximationsfunktion lautete dann also:

$$F'(b) = F_1'(b) + F_2'(b) = 3{,}413 \cdot 10^{-0{,}1300\, b^2} + 6{,}300 \cdot 10^{-0{,}48143\, b^2}. \quad (8)$$

Diese Funktion erwies sich als brauchbar, da die Differenzen $\Delta F'(b) = F_{exp} - F'(b)$ bis auf den Reflex (0, 0, 0) bereits kleine Zahlen waren. Würde man, um eine bessere Näherung zu erzielen, weitere Gauss-Terme hinzufügen, so müßten diese Gauss-Kurven im reziproken Raum sehr steil, d. h. im Kristallraum sehr flach abfallen. Dieses aber würde gegen die oben erwähnte Bedingung (c) verstoßen.

Ermittelt man aus Gleichung (8) die Konstanten A und α und setzt diese in Gleichung (7) ein, so erhält man

$$\varrho'(\mathfrak{r}) = 116{,}049 \cdot 10^{-14{,}320 \cdot r^2} + 30{,}0567 \cdot 10^{-3{,}8668 \cdot r^2}$$

Um $\varrho^*(x\ y\ o)$ zu berechnen, hat man $\varrho'(\mathfrak{r})$ um (0, 0, 0) und ($^1/_2$, $^1/_2$, 0) zu entfalten. Die Elektronendichten $\varrho'(\mathfrak{r})$ benachbarter Atome überlappen sich nur wenig. Die Faltungsdichten $\varrho^*(x\ y\ o)$ sind in Tab. (7) im $^1/_{48}$ Netz in El/Å^3 eingetragen.

Tabelle 7. Die Faltungsdichten $\varrho^*(x\ y\ o)$ für das Aluminium im $^1/_{48}$ Netz in Elektronen/Å^3.

$\frac{y}{48}$ ↓ \ $\frac{x}{48}$ →	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	146,11	120,11	68,83	31,19	13,67	6,54	3,12	1,36	0,53	0,18	0,05	0,01	0
1	120,11	99,16	58,05	27,19	12,46	6,09	2,93	1,28	0,50	0,17	0,05	0,01	0
2	68,83	58,05	36,04	18,78	9,59	4,95	2,42	1,06	0,41	0,14	0,04	0,01	0
3	31,19	27,19	18,78	11,38	6,54	3,56	1,76	0,77	0,30	0,10	0,03	0,01	0
4	13,67	12,46	9,59	6,54	4,06	2,27	1,13	0,50	0,19	0,07	0,02	0,00	0
5	6,54	6,09	4,95	3,56	2,27	1,28	0,64	0,28	0,11	0,04	0,01	0,00	0
6	3,12	2,93	2,42	1,76	1,13	0,64	0,32	0,14	0,05	0,01	0,01	0,00	0
7	1,36	1,28	1,06	0,77	0,50	0,28	0,14	0,06	0,02	0,01	0,00	0,00	0
8	0,53	0,50	0,41	0,30	0,19	0,11	0,05	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0
9	0,18	0,17	0,14	0,10	0,07	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0
10	0,05	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
11	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0

II. Berücksichtigung der $\Delta F'(b)$-Terme.

Wie schon erwähnt, läßt sich die Approximation $F'(b)$ nur unvollkommen durchführen. Man muß daher die Terme $\Delta F'(b) = F_{exp} - F'(b)$

Tabelle 8. Die Verteilung der Elektronendichte im Aluminium in der Ebene $xy0$ im $^1/_{48}$ Netz.

Die Elektronendichten sind in El/Å^3 angegeben.

$\uparrow \frac{y}{48}$													
12	0,29	0,29	0,30	0,29	0,26	0,23	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,19	0,18
11	0,32	0,32	0,34	0,33	0,29	0,24	0,20	0,19	0,19	0,21	0,21	0,20	0,19
10	0,30	0,31	0,34	0,36	0,34	0,28	0,24	0,19	0,19	0,20	0,21	0,21	0,20
9	0,26	0,28	0,32	0,35	0,36	0,33	0,28	0,24	0,21	0,20	0,20	0,21	0,20
8	0,42	0,42	0,41	0,40	0,38	0,37	0,34	0,30	0,24	0,21	0,19	0,19	0,20
7	1,18	1,12	0,95	0,75	0,57	0,45	0,39	0,35	0,30	0,24	0,19	0,19	0,20
6	3,08	2,89	2,38	1,73	1,14	0,72	0,49	0,39	0,34	0,28	0,24	0,20	0,21
5	6,81	6,34	5,15	3,68	2,32	1,31	0,72	0,45	0,37	0,33	0,28	0,24	0,23
4	14,17	12,95	10,04	6,88	4,20	2,32	1,14	0,57	0,38	0,36	0,34	0,29	0,26
3	31,65	27,68	19,31	11,88	6,88	3,68	1,73	0,75	0,40	0,35	0.36	0,33	0,29
2	68,94	58,26	36,45	19,31	10,04	5,15	2,38	0,95	0,41	0,32	0,34	0,34	0,30
1	119,79	99,01	58,26	27,68	12,95	6,34	2,89	1,12	0,42	0,28	0,31	0,32	0,29
0	145,60	119,79	68,94	31,65	14,17	6,81	3,08	1,18	0,42	0,26	0,30	0,32	0,29
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
12	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,23	0,26	0,29	0,30	0,29	0,29	
11	0,18	0,18	0,19	0,21	0,22	0,23	0,25	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	
10	0,18	0,17	0,17	0,18	0,21	0,24	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23	
9	0,19	0,17	0,15	0,15	0,17	0,20	0,22	0,23	0,22	0,21	0,21	0,21	
8	0,21	0,18	0,15	0,11	0,12	0,14	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	
7	0,22	0,21	0,17	0,12	0,08	0,08	0,09	0,11	0,13	0,14	0,15	0,15	
6	0,23	0,24	0,20	0,14	0,08	0,05	0,06	0,09	0,13	0,16	0,18	0,18	
5	0,25	0,25	0,22	0,16	0,09	0,06	0,08	0,13	0,19	0,24	0,27	0,28	
4	0,25	0,25	0,23	0,17	0,11	0,09	0,13	0,25	0,29	0,34	0,36	0,37	
3	0,26	0,25	0,22	0,17	0,13	0,13	0,19	0,29	0,37	0,40	0,40	0,39	
2	0,26	0,24	0,21	0,17	0,14	0,16	0,24	0,34	0,40	0,39	0,35	0,33	
1	0,26	0,24	0,21	0,17	0,15	0,18	0,27	0,36	0,40	0,35	0,27	0,23	
0	0,26	0,23	0,21	0,17	0,15	0,18	0,28	0,37	0,39	0,33	0,23	0,18	
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	

$\longrightarrow x/48$

noch berücksichtigen und mit diesen Termen eine Zusatz-Fourier-Synthese durchführen. Diese liefert die zusätzlichen Elektronendichten $\Delta\varrho(x\,y\,o)$. Die Elektronendichten $\varrho(x\,y\,o) = \varrho^*(x\,y\,o) + \Delta\varrho(x\,y\,o)$ sind in Tab. 8 im $^1/_{48}$ Netz angegeben und in Abb. 4 ist die Verteilung der Elektronendichte graphisch dargestellt.

Auf demselben Wege wurden die Elektronendichten ϱ_{sym} mit den auf einer Ausgleichskurve durch die Meßpunkte liegenden Strukturamplituden F_{sym} berechnet. Diese Elektronendichten sind in der Abb. 1 unserer vorläufigen Mitteilung[1] graphisch dargestellt.

Da, wie wir schon in der vorläufigen Mitteilung erwähnt haben, die Abweichungen der F_{exp} von den F_{sym} innerhalb der Grenzen der Meßfehler liegen, da also innerhalb der Grenzen der Fehlerortsfunktion Abb. 4 und die in der vorläufigen Mitteilung gegebene Abb. 1 identisch sind, haben wir davon abgesehen, die Verteilung der ϱ_{sym} ausführlich zu behandeln.

8. Der Einfluß der Meßfehler.

Um den Einfluß der in der Tab. 5 angegebenen Meßfehler auf die Elektronendichten in den einzelnen Punkten der Ebene xyo kennenzulernen, haben wir auch für das Aluminium die Fehlerortsfunktion nach dem im Teil II[3] beschriebenen Verfahren berechnet. In Tab. 9 ist die

Tabelle 9. Die Fehlerortsfunktion für die xyo-Ebene des Aluminiums im $\frac{1}{24}$-Netz. Die Fehler sind in El/Å^3 angegeben.

$\downarrow \frac{y}{24}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	$\rightarrow \frac{x}{24}$ 12
0	0,28	0,19	0,12	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,12	0,19	0,28
1	0,19	0,14	0,09	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,09	0,14	0,19
2	0,12	0,09	0,08	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,08	0,09	0,12
3	0,09	0,07	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,07	0,09
4	0,09	0,06	0,05	0,05	0,08	0,06	0,05	0,06	0,08	0,05	0,05	0,06	0,09
5	0,09	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,09
6	0,09	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06	0,09	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06	0,09

Fehlerortsfunktion im $^1/_{24}$ Netz angegeben. In der unmittelbaren Umgebung der Atomschwerpunkte (0, 0, 0) und ($^1/_2$, $^1/_2$, 0) verliert die Fehlerortsfunktion ihren Sinn[3]. Im übrigen Gebiet liegt sie bei etwa

0,06 El/Å^3. Lediglich in einigen speziellen Punktlagen, in ($^1/_4$, 0, 0), ($^1/_4$, $^1/_4$, 0) und insbesondere in ($^1/_2$, 0, 0) addieren sich die Meßfehler und führen in diesen Punkten und in deren näheren Umgebung zu größeren Werten der Fehlerortsfunktion. Da im Unterschied zum Steinsalz im Aluminium der Punkt ($^1/_2$, 0, 0) nicht mit einem Atom besetzt ist, muß man bei den geringen Elektronendichten des Untergrundes an diesen Stellen mit verhältnismäßig hohen Fehlerschranken rechnen. Auf diese Tatsache müssen wir bei der Diskussion der Meßergebnisse Rücksicht nehmen.

9. Diskussion der Ergebnisse.

Die in Abb. 4 dargestellte Verteilung der Elektronendichte im Aluminium zeigt gegenüber dem Steinsalz und Lithiumfluorid zwei charakteristische Unterschiede:

1. Die Linien konstanter Dichte sind bis zu 0,5 El/Å^3 herab Kreise, d.h. wir haben eine kugelsymmetrische Verteilung der Elektronendichte.

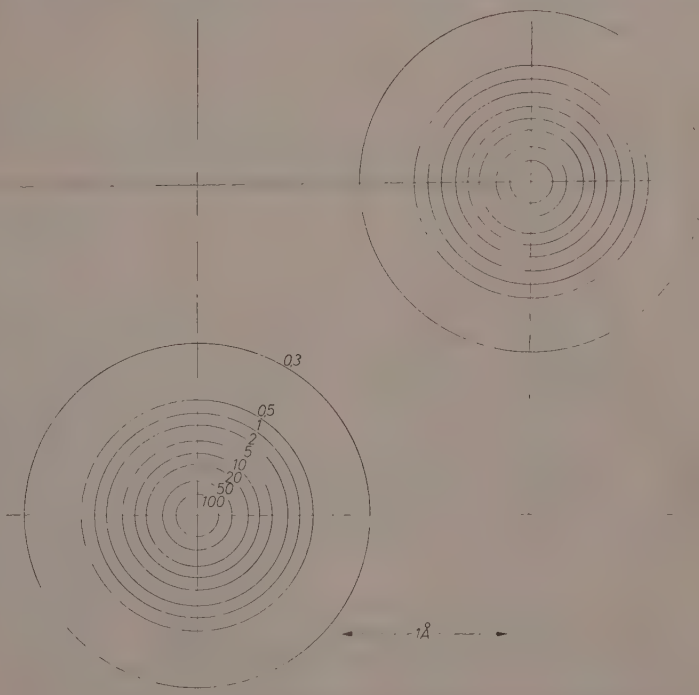


Abb. 4. Die Verteilung der Elektronendichte in der Ebene xyo.

2. An keiner Stelle der Ebene $x\ y\ o$ sinkt die Elektronendichte auf null ab. Aus Tab. 8 erhält man als Mittelwert der Elektronendichte im Gebiet zwischen den Ionen etwa 0,2 El/Å^3.

Wegen dieses hohen Untergrundes haben wir mit Rücksicht auf die Fehlerortsfunktion, die im Mittel 0,06 El/Å^3 beträgt, als letzte Dichtelinie die mit 0,3 El/Å^3 gezeichnet. Wir machen aber darauf aufmerksam, daß sich aus Tab. 8 für 0,3 El/Å^3 eine Dichtelinie ergibt, die in Richtung der Flächendiagonalen etwas näher an die Dichtelinie 0,5 El/Å^3 heranreicht als in Richtung der Würfelkante. Dieser Effekt ist aber sicher nicht reell, sondern durch die Fehlerortsfunktion bedingt, deren Einfluß sich bei dem flachen Dichteabfall in diesem Gebiet besonders stark bemerkbar macht. Aus diesem Grunde haben wir über den Verlauf der Dichtelinie 0,3 El/Å^3 gemittelt und sie als Kreis gezeichnet.

Eine weitere Abweichung von einem stetigen Abfall der Elektronendichte, die ebenfalls von den Meßfehlern herrührt, finden wir in der Umgebung des Punktes ($^1/_2$, 0, 0). Auch hier dürfte es sich um einen Einfluß der Fehlerortsfunktion handeln, die an dieser Stelle besonders groß ist.

Um die Zahl der Leitungselektronen je Aluminium-Ion zu ermitteln, müssen wir die mittlere Elektronendichte im Gebiet zwischen den Atomen bestimmen. Führen wir diese Mittelung über das Gebiet außerhalb des Steilabfalls der Atome durch, so erhalten wir 0,208 El/Å^3 und multiplizieren wir diese mittlere Dichte mit dem Volumen der Elementarzelle, d. h. nehmen wir an, daß die Leitungselektronen gleichmäßig über die ganze Elementarzelle verteilt sind, so erhalten wir 3,4 Leitungselektronen/Atom. Es ist dabei aber zu beachten, daß unsere Mittelung sich nur über die Ebene (xyo) und nicht über den Raum erstreckt und daß außerdem die Abgrenzung des „konstanten" Elektronenuntergrundes gegen den „Steilabfall" des Atomrumpfes wegen der Störwellen und des flachen Abfalls am Rande nicht ganz willkürfrei ist. Rechnet man dagegen mit den ϱ_{sym}, so findet man 0,173 El/Å^3 als Mittelwert, d. h. 2,8 Leitungselektronen/Atom[1].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten in apparativer und personeller Hinsicht.

Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 89—115 (1955).

Ladungsfreie Elektroden in der Elektrochemie[1].

Von

H. J. Oel und H. Strehlow.

Mit 3 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 13. 1. 55.)

In der Literatur werden zwei verschiedene Typen ladungsfreier Elektroden diskutiert. Bei der einen Art wird die Elektrode bis zu einem bestimmten Potential polarisiert (Lippmann-Potential), so daß sich gerade keine freien Ladungen an der Phasengrenze im Metall befinden. Als Indikator für diesen Zustand kann z. B. das Maximum der Grenzflächenspannung dienen. Die anderen ladungsfreien Elektroden befinden sich unpolarisiert in einer Lösung mit potentialbestimmenden Ionen. Bei einem bestimmten Elektrodenpotential (Billiter-Potential) treten keine Ladungen zum Aufbau der Nernstschen Doppelschicht durch die Phasengrenze.

In dieser Arbeit wird das experimentelle Material zusammengestellt und der Versuch einer Deutung unternommen. Weder beim Lippmann-Potential noch beim Billiter-Potential ist das Einzelelektrodenpotential gleich Null.

1. Einleitung.

Die Zustände und Vorgänge an elektrochemischen Zweiphasensystemen (Elektroden) lassen sich unter verschiedenen Gesichtspunkten theoretisch und experimentell behandeln. Einmal kann man sich für die reversible Spannung einer aus zwei Elektroden zusammengesetzten galvanischen Kette interessieren. Man erhält dabei Aussagen über die Änderungen der thermodynamischen Zustandsfunktionen für die Zellreaktion, also nur Daten, die sich auf die gesamte Zelle beziehen. Dieser Teil der Elektrochemie ist sehr ausgiebig bearbeitet worden und scheint in den prinzipiellen Fragestellungen zu einem gewissen Abschluß gelangt zu sein[2].

[1] Im Auszug vorgetragen auf dem „XIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry" in Stockholm am 31. 7. 1953 von H. Strehlow.

[2] H. S. Harned und B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. New York 1943.

Ein anderes elektrochemisches System, das experimentell in guter Näherung realisiert werden kann, ist die sogenannte ideal polarisierbare Elektrode. An dieser Elektrode sind in einem bestimmten Potentialbereich die Ladungsträger der beiden Elektrodenphasen nicht in der Lage, durch die Phasengrenze zu treten. Die Elektrode verhält sich dann wie ein Kondensator, d. h. an die Elektrode kann eine Spannung angelegt werden, ohne daß ein Dauerstrom fließt. Die Theorie einer derartigen Elektrode, die thermodynamisch aus zwei Untersystemen ohne gegenseitigen Stoffaustausch besteht, ist gleichfalls intensiv bearbeitet worden und wird einigermaßen verstanden[3–8].

In der Elektrodenkinetik wird schließlich das Verhalten von Elektroden mit durchtrittsfähigen Ladungsträgern bei angelegter Spannung (und damit unter Stromfluß) untersucht. Bei unendlich hohem Polarisationswiderstand wird der stationäre Strom Null (ideal polarisierbare Elektrode), andererseits verschwindet der Strom mit der Polarisationsspannung (reversible Elektrode). Die beiden zuerst genannten Teilgebiete der Elektrochemie sind also Grenzfälle der Elektrodenkinetik und daher leichter zu behandeln. Die Entwicklung der Elektrodenkinetik ist noch in vollem Fluß; es sind hier besonders in neuerer Zeit erhebliche Fortschritte erzielt worden[9].

Recht wenig wurde bisher aber noch die Frage diskutiert, wie sich beim Zusammenbringen der beiden Phasen einer Elektrode die elektrische Doppelschicht eigentlich ausbildet, obwohl bereits eine Reihe experimenteller Untersuchungen vorliegt, die zu dieser Frage bei-

---

[3] A. N. Frumkin, Ergebn. exakt. Naturwiss. **7** (1928) 235; Z. physik. Chem. **103** (1923) 55.

[4] M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A **162** (1932) 241.

[5] O. K. Rice, J. physic. Chem. **30** (1926) 1348. F. O. König, Z. physik. Chem. **154** (1931) 421, 454; **156** (1931) 38; **157** (1931) 96; J. physic. Chem. **38** (1934) 111, 339. S. R. Craxford, O. Gatty und J. S. L. Philpot, Philos. Mag. **16** (1933) 849; **17** (1934) 54; **19** (1935) 965; **22** (1936) 359, 402. N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford 1941. R. Parsons und M. A. V. Devanathan, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 404.

[6] D. C. Grahame, Chem. Reviews **41** (1947) 447.

[7] S. R. Craxford, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 85.

[8] Eine klare Gegenüberstellung der polarisierbaren und unpolarisierbaren Elektroden ist von D. MacGillavry [J. chem. Physics **19** (1951) 1499] gegeben worden.

[9] Ein guter Zugang in die Literatur dieser Arbeitsrichtung wird von der Monographie geboten: P. Delahay, New Instrumental Methods of Electrochemistry. London 1954.

tragen könnte. So stellte man mit verschiedenen Methoden fest, daß dann keine elektrochemische Doppelschicht an einer Gleichgewichtselektrode aufgebaut wird, wenn die Elektrode ein Potential von — 0,47 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode aufweist. (Die experimentellen Methoden werden weiter unten besprochen.) Die ersten Messungen mit diesem Ergebnis stammen von J. BILLITER[10-13], und wir wollen daher diesen Potentialwert als „BILLITER-Potential" bezeichnen. Aus verschiedenen Gründen sind nun die Experimente BILLITERS und entsprechende späterer Autoren in einen gewissen Mißkredit geraten. Einmal waren die ursprünglichen Versuche nicht gut reproduzierbar[14, 15], da die wichtigste Bedingung hierfür — eine völlig unpolarisierte Elektrode — nicht erkannt wurde. Zum anderen wurde das BILLITER-Potential immer nur als absolutes Nullpotential diskutiert. Dadurch geriet BILLITER in einen Gegensatz zu der damals herrschenden Auffassung über das absolute Elektrodenpotential. Man glaubte, daß der absolute Nullpunkt der Spannungsreihe beim Potential der zum Maximum der Grenzflächenspannung polarisierten Quecksilberelektrode läge. Dieses Potential, das wir im folgenden als „LIPPMANN-Potential" des Quecksilbers bezeichnen wollen, ist fast um $^3/_4$ Volt negativer als das BILLITER-Potential. LIPPMANN-Potentiale an anderen Metallen als *Hg* werden weiter unten besprochen. Der Grund dafür, daß sowohl für das LIPPMANN-Potential als auch für das BILLITER-Potential der absolute Nullpunkt der Spannungsreihe beansprucht wurde, liegt in der Ladungsfreiheit dieser Elektroden. Die Ladungsfreiheit, deren physikalische Bedeutung diskutiert werden soll, hat in den beiden Fällen ganz verschiedene Ursachen und ist kein

[10] Zusammengestellt bei: E. ABEL, Österr. Chemiker-Ztg. **51** (1950) 217. J. BILLITER, Mh. Chem. **53/54** (1929) 813. Ferner: J. BILLITER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **14** (1908) 624; **15** (1909) 439; Z. physik. Chem. **45** (1903) 307; **48** (1904) 513; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **12** (1906) 281.

[11] J. BILLITER, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **57** (1930) 351.

[12] J. BILLITER, Z. physik. Chem. **48** (1904) 542.

[13] J. BILLITER, Drudes Ann. **11** (1903) 902; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **8** (1902) 638; Ann. Physik (4) **11** (1903) 937. C. ZAHRZEWSKI, Z. Physik **2** (1902) 146.

[14] W. PALMAER, Z. physik. Chem. **59** (1907) 129.

[15] H. FREUNDLICH und E. MÄKELT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **15** (1909) 165. H. GOODWIN und R. B. SOSMAN, Physic. Rev. **21** (1905) 129; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **12** (1906) 192. A. N. FRUMKIN, J. russ. physik.-chem. Ges. **49** (1917) 207. J. BILLITER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **12** (1906) 281; **15** (1909) 439.

ausreichender Grund für die Annahme einer elektrischen Potentialdifferenz Null. Erst Ende der zwanziger Jahre setzte sich weitgehend die Ansicht durch, daß mit derartigen Experimenten ein „absolutes Nullpotential" nicht zu realisieren sei[3, 6 Kap. VIII, 16]. Eine theoretische Klärung des Billiter-Potentials unter diesem Gesichtspunkt ist aber bisher unterblieben.

Obwohl die kapillarelektrischen Erscheinungen theoretisch einwandfrei interpretiert worden sind, wird auch heute noch vielfach die Ansicht vertreten, daß mit dem Kapillarelektrometer der absolute Potential-Nullpunkt meßbar sei. Wie groß die Verwirrung in der Literatur noch heute ist, möge die folgende Aufstellung zeigen. Soweit in modernen Abhandlungen und Lehrbüchern die Frage nach der Messung des absoluten Potentials behandelt wird, lassen sich deutlich vier Auffassungen feststellen.

Die erste Gruppe[16] lehnt wegen der „physikalischen Sinnlosigkeit" der Aufteilung einer EMK in Einzelpotentiale jeden derartigen Versuch von vornherein ab. Dabei werden dann leicht die legitimen Fragestellungen übersehen, die durch Untersuchungen an ladungsfreien Elektroden beantwortet werden können. Ein anderer großer Teil der Autoren steht trotz der in der Literatur aufgeführten Gegenargumente noch auf dem alten Standpunkt, daß die Lippmann-Elektrode für Quecksilber nicht nur ladungsfrei, sondern auch eine Nullpotentialelektrode sei[17]. Die dritte Gruppe glaubt im Billiter-Potential das absolute Nullpotential sehen zu müssen. Eine neuere Arbeit dieser Art[18] trägt z. B. den Titel „A method of measuring the absolute potential of aqueous half-cells". Eine vierte Gruppe schließlich, für die Butler[19] als typischer Vertreter genannt sei, erkennt, daß bei

---

[16] P. B. Taylor, J. physic. Chem. **30** (1927) 1478. E. A. Guggenheim, J. physic. Chem. **33** (1929) 842. J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. **143** (1929)301.

[17] W. Ostwald, Z. physik. Chem. **1** (1887) 583. W. Nernst, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl., S. 875, Stuttgart 1926 (wird nur als Möglichkeit diskutiert). F. Förster, Elektrochemie, S. 172, Leipzig 1923. W. Kuhn, Physikalische Chemie, S. 235, Leipzig 1938. G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, S. 233, Wiesbaden 1948. J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 1250. Berlin 1949. G. Kortüm und J. O'M. Bockris, Electrochemistry, S. 248, Amsterdam 1951. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, S. 580, Leipzig 1951. G. Milazzo, Elektrochemie, S. 92, Wien 1952.

[18] W. A. Patrick und C. L. Littler, J. physic. Chem. **54** (1950) 1016.

[19] I. A. V. Butler, Electrical Phenomena at Interfaces, S. 30, London 1951.

den LIPPMANN-Elektroden wegen eventueller Dipoladsorption auch bei Ladungsfreiheit das Elektrodenpotential nicht Null sein muß. Es wird daher und wegen des Galvanipotentials zwischen dem Versuchsmetall und dem Metall der Bezugselektrode für jede ladungsfreie Elektrode ein anderes Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode erwartet. Verloren geht hier aber der Unterschied zwischen BILLITER- und LIPPMANN-Potential. In der Tabelle BUTLERS wird als einziges BILLITER-Potential das des Silbers aufgeführt, nicht hingegen dasjenige des Quecksilbers, für das ja andererseits das LIPPMANN-Potential besonders gut bekannt ist. Ähnlich ist auch die Auffassung FRUMKINS und seiner Schüler, die sich um die Messung und Deutung von LIPPMANN-Potentialen große Verdienste erworben haben. Es sei hier auf die zusammenfassende Arbeit von E. W. ERSCHLER[20] hingewiesen.

In der vorliegenden Abhandlung soll zunächst das vorhandene experimentelle Material gesichtet und dann ein Versuch unternommen werden, das Phänomen der ladungsfreien Elektroden unter modernen elektrochemischen Gesichtspunkten zu verstehen.

2. Das LIPPMANN-Potential.

Die grundsätzlichen Fragen für die LIPPMANN-Elektroden (durch Polarisation ladungsfrei gemachte Elektroden) sollen an Hand der Elektrokapillarkurve soweit besprochen werden, wie das für das Verständnis des Folgenden notwendig ist. Im übrigen kann auf eine reichhaltige Literatur verwiesen werden[3–7]. Die Grenzflächenspannung zwischen einer Quecksilberelektrode und einer Elektrolytlösung ist eine charakteristische Funktion der Polarisation der Elektrode. Wird etwa eine Quecksilberelektrode in einer 0,1 n K_2SO_4-Lösung kathodisch gegen eine gesättigte Kalomelelektrode polarisiert, so steigt zunächst die Grenzflächenspannung, bis sie bei einer Polarisationsspannung von — 433 mV[21] ein Maximum erreicht, um bei weiterer kathodischer Polarisation wieder abzufallen. Nach der LIPPMANN-HELMHOLTZschen Gleichung $Q = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\mu}$ ist der Ladungsüberschuß Q beim elektrokapillaren Maximum gleich Null, d. h. an der Phasengrenze befindet sich auf der Metallseite gerade die zur Neutralisation der Hg^{+}-Ionen

[20] B. W. ERSCHLER, Erfolge der Chemie (russ.) **21** (1952) 237.

[21] D. C. GRAHAME, R. P. LARSEN und M. A. POTH, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 2978. D. C. GRAHAME, E. M. COFFIN, J. I. CUMMINGS und M. A. POTH, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 1207.

im Metall notwendige Anzahl Elektronen. Wegen der Elektroneutralität in einem makroskopischen Volumen, das durch die Phasengrenze unterteilt wird, gilt die Ladungsfreiheit also auch für die Lösungsseite. Bei negativeren Potentialen befinden sich Überschußelektronen auf der Metallseite, die zusammen mit positiven Ionen auf der Lösungsseite eine elektrische Doppelschicht bilden. Die Elektronen (und die positiven Ionen) stoßen einander tangential zur Grenzfläche ab und vermindern dadurch die „natürliche" Grenzflächenspannung des Quecksilbers. Wenn auch der Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung, Polarisation und Zusammensetzung der Lösung thermodynamisch verstanden wird, bleibt die Frage nach dem eigentlichen Bau der Phasengrenzschicht an der ideal polarisierten Elektrode doch zunächst offen[22]. Die alte Auffassung, daß sich eine Doppelschicht im Nernstschen Sinne an der Quecksilberelektrode aufbaut, ist unhaltbar, da die Quecksilberionenkonzentrationen, die sich formal für das Lippmann-Potential berechnen lassen, unphysikalisch kleine Werte annehmen. Es existiert kein Gleichgewicht zwischen den Quecksilberionen im Metall und etwa in der Lösung vorhandenen[4, 6, 23]. Die in Lösung befindlichen Quecksilberionen wandern in Richtung des elektrochemischen Potentialgradienten und werden an der Elektrode entladen. Wird für die Abwesenheit von Quecksilberionen und anderen im interessierenden Potentialbereich reduzierbaren (oder oxydierbaren) Substanzen gesorgt, so ist die Stromstärke Null.

Wie erklären sich nun die Ladungen auf dem Quecksilber, wenn die Elektrode nicht gerade zum elektrokapillaren Maximum polarisiert wurde, und wenn eine Nernstsche elektrochemische Gleichgewichtsdoppelschicht sich nicht ausbilden kann?

Anders als bei einem normalen Kondensator können die geladenen Teilchen in beiden Phasen einer Elektrode außer durch elektrostati-

---

[22] Erste Ansätze in dieser Richtung sind von Grahame[6, 24] entwickelt worden und werden weiter unten kurz besprochen.

[23] M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931) 247. A. Schmid, P. Vögele und W. Winkelmann, Helv. chim. Acta **15** (1932) 1393; **16** (1933) 399. O. Essin und M. Lozmanowa, Z. physik. Chem., Abt. A **167** (1933) 209. O. Essin und T. Beklemyschewa, J. physic. Chem. **39** (1935) 372. T. Erdey-Gruz und A. Vazsonyi-Zilahy, Z. physik. Chem. **177** (1936) 292. F. Müller und W. Dürichen, Z. physik. Chem., Abt. A **182** (1938) 233. E. Lange, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **57** (1953) 89.

[24] D. C. Grahame, C. R. CITCE III (1951) 330. M. A. V. Devanathan, Trans. Faraday Soc. **50** (1954) 373.

sche Kräfte noch durch chemische Kräfte kurzer Reichweite an die Phasengrenze gebunden werden. Diese Adsorptionskräfte hängen von der Art des Metalls wie auch von der chemischen Natur der Ionen und Dipole ab und führen dadurch zur Ausbildung elektrischer Doppelschichten. Sie sind nicht mit der Nernstschen Doppelschicht zu verwechseln, die aus durchtrittsfähigen Teilchen gebildet wird. Im allgemeinen werden Anionen stärker adsorbiert als Kationen. Das kann vielleicht als eine Art Verbindungsbildung an der Oberfläche verstanden werden, da gerade diejenigen Anionen besonders stark adsorbiert werden, deren Quecksilbersalze einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil aufweisen[25]. Es ist also für die Salzadsorption zu unterscheiden zwischen dem Gesamtüberschuß an neutralem Salz im Phasengrenzgebiet und zwischen der auswählenden Adsorption für Kationen und Anionen, welche die Ursache für die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht ist. Eine ähnliche Abweichung von der statistischen Verteilung an der Phasengrenze ist auch für Dipolmoleküle — besonders für das Wasser — in der Lösung anzunehmen. Es ist also nicht nur mit einer Änderung der Wasserkonzentration im Phasengrenzgebiet, sondern auch mit bevorzugter Orientierung der Dipole an der Metallphase zu rechnen. Das Wasser wird sich dabei mit dem Sauerstoffende an das Quecksilber anlagern entsprechend der bevorzugten Adsorption der Anionen. Auch die geringe Adsorption von Anionen, deren Quecksilbersalze keine stark kovalenten Bindungsanteile enthalten (z. B. NO_3'), läßt sich so vielleicht deuten. Die Wassermoleküle der Hydrathülle eines Anions können bei dem angenommenen Orientierungssinn des Wassers gleichzeitig am Metall adsorbiert werden und bilden so eine bindende Brücke zwischen Quecksilber und Anion. Für Kationen ist dieser Mechanismus nicht möglich. und Kationen sind auch fast ausnahmslos kapillarinaktiv.

Ein stärkeres Argument für die orientierte Adsorption von Wasserdipolen als die oben angeführten kann erst weiter unten gegeben werden.

Es besteht danach also auch bei Abwesenheit kapillaraktiver Substanzen in der Lösung eine elektrische Doppelschicht mit dem negativen Pol zum Quecksilber hin. Bei Anwesenheit von kapillaraktiven Stoffen wird die Doppelschicht geändert, meist dem Betrage nach vergrößert. (In diesem Sinne erweist sich eine Substanz dann als

[25] H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II. S. 475, Leipzig 1954.

kapillarinaktiv, wenn sie eine so kleine freie Adsorptionsenergie aufweist, daß bei den herrschenden Konzentrationsverhältnissen praktisch nur Wasser am Metall adsorbiert ist. Hiernach ist es verständlich, daß die Salze einer Anzahl Anionen (F', OH', CO_3'', SO_4'') praktisch die Messung des elektrokapillaren Maximums nicht beeinflussen. Es ist nicht notwendig, daß ihre freien Adsorptionsenergien Null oder auch nur untereinander gleich sein müßten, sie müssen nur kleiner als die des Wassers sein.)

Für die weitere Betrachtung wollen wir uns auf eine Elektrode in einer Lösung ohne kapillaraktive Stoffe beschränken. Durch die Adsorption des Wassers wird eine positive Ladung im metallischen Quecksilber influenziert. Die entsprechende negative Ladung wird durch einen Anionenüberschuß auf der Lösungsseite gebildet. Durch eine negative Polarisation des Quecksilbers kann die positive Ladung im Metall kompensiert werden und so die Elektrode ladungsfrei gemacht werden[26]. Eine andere experimentelle Methode zur Bestimmung des elektrokapillaren Maximums wurde erstmals von Paschen[27, 28] angegeben. Eine schnell tropfende Quecksilberelektrode in einer Lösung ohne durchtrittsfähige Ionen polarisiert sich ohne äußere angelegte Spannung, bis sie das Potential des elektrokapillaren Maximums erreicht, um dann stationär zu bleiben. Diese Selbstpolarisation erfolgt nach dem folgenden Mechanismus: Beim Eintropfen des Quecksilbers orientieren sich die Wasserdipole und influenzieren eine positive Ladung auf der Metallseite der Grenzfläche Metall/Lösung, d. h. sie drücken Elektronen an die anderen Grenzflächen der Quecksilberphase. Beim Abtropfen wird die positive Ladung mitgenommen, und das Quecksilber bleibt negativ geladen zurück. Der nächste Tropfen wird daher schon weniger positiv influenziert werden, bis schließlich die Selbstpolarisation soweit fortgeschritten ist, daß das Metall keine Überschußladungen an der Phasengrenze mehr enthält. Das Quecksilber nimmt dann gegenüber einer Bezugselektrode das Potential des elektrokapillaren Maximums an. Befinden sich reduzierbare Ionen in der Lösung, so kann dieses Poten-

---

[26] Aus der Tatsache, daß mit den gebräuchlichen Bezugselektroden eine negative äußere Polarisation erforderlich ist, um die Elektrode zum elektrokapillaren Maximum zu polarisieren, darf natürlich nicht auf den Orientierungssinn der Wasseradsorption geschlossen werden. Bei sehr unedlen Gegenelektroden ist die äußere EMK umgekehrt zu polen.

[27] F. Paschen, Wied. Ann. **41** (1890) 42, 177, 186, 801, 899; **43** (1891) 568.

tial nur dann erreicht werden, wenn der Verschiebungsstrom der sich orientierenden Dipole groß gegen den Grenzstrom der elektrochemisch reduzierten Substanzen ist. Das Potential des elektrokapillaren Maximums wird daher mit steigender Tropfgeschwindigkeit asymptotisch erreicht. Bei strengem Ausschluß abscheidbarer Ionen kann das elektrokapillare Maximum bereits mit recht langsam tropfenden Elektroden erreicht werden[21, 28], während bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen in der Lösung hohe Ausströmungsgeschwindigkeiten erforderlich sind (PASCHEN[27], PALMAER[14]). Neuere Messungen von GRAHAME und Mitarbeitern[21] zeigen, daß das Potential des elektrokapillaren Maximums und das Potential der Tropfelektrode in der gleichen Lösung sich innerhalb 1 mV nicht unterscheiden.

Nach der gegebenen Deutung wird das LIPPMANN-Potential außer von der Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen in der Lösung auch von der Art des Metalls der Elektrode abhängen. Tatsächlich wird gefunden, daß an einer flüssigen Galliumelektrode[29] sowie an Thalliumamalgamen[30] das elektrokapillare Maximum stark verschoben wird. Außer den anderen Adsorptionsbedingungen wird hierfür auch das veränderte Potential Versuchsmetall/Metall der Bezugselektrode verantwortlich sein. Auch an polarisierten festen Elektroden sind indirekte Messungen des elektrokapillaren Maximums durchgeführt worden. Als Indikator für die Ladungsfreiheit sind dabei der Kontaktwinkel anhaftender Gasblasen[31], das Minimum der Elektrodenkapazität[32] oder die Zugfestigkeit der Metalle[33] verwendet worden.

---

[28] T. ERDEY-GRUZ und P. SZARVAS, Z. physik. Chem. **177** (1936) 277.

[29] A. FRUMKIN und A. GORODETZKAJA, Z. physik. Chem. **136** (1928) 215. A. MURTAZAJEW und A. GORODETZKAJA, Acta physicochim. URSS **4** (1936) 75.

[30] A. FRUMKIN und A. GORODETZKAJA, Z. physik. Chem. **136** (1928) 451. A. FRUMKIN und F. J. CIRVES, J. physic. Chem. **34** (1930) 74. In dieser Arbeit werden auch Messungen des LIPPMANN-Potentials an Cadmiumamalgamen mitgeteilt, die sich als sehr stark abhängig von der Art des Elektrolyten erweisen.

[31] H. G. MÖLLER, Ann. Physik (4) **27** (1908) 665; Z. physik. Chem. **65** (1909) 226. B. KABANOW und A. FRUMKIN, Z. physik. Chem. **165** (1933) 433; **166** (1933) 316. A. FRUMKIN u. a., Sow. Phys. **1** (1932) 255. A. W. GORODETZKAJA und B. KABANOW, J. physik. Chem. (russ.) **4** (1933) 529; Sow. Phys. **5** (1934) 418. B. KABANOW und N. IVANISHENKO, Acta physicochim. URSS **6** (1937) 701.

[32] M. A. BORSINA und A. N. FRUMKIN, D. A. N. **24** (1939) 918. T. BORISOWA und B. W. ERSCHLER, J. physik. Chem. (russ.) **24** (1950) 337. T. BORISOWA, B. W. ERSCHLER und A. N. FRUMKIN, J. physik. Chem. (russ.) **22** (1948) 925.

[33] KROUCHKOLL, Ann. Chim. Phys. **17** (1889) 162. P. REHBINDER und W. J. LICHTMANN, Z. Physik **72** (1931) 191; C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS

Tabelle 1. Das Lippmann-Potential für verschiedene Metalle.

Metall	Potential (mV, $E^0_H = 0$)	Methode	Literatur
Quecksilber	— 192	Tropfelektrode	21
		Elektrokapillarkurve	21
Thalliumamalgam	— 650	Elektrokapillarkurve	30
Gallium	— 600	Elektrokapillarkurve	29
Zink	— 630	Festigkeitsmessung	33
Tellur	+ 610	Festigkeitsmessung	33
Graphit	— 70	Festigkeitsmessung	33
Platin	+ 270	Kontaktwinkel	31
Gold	+ 300 ± 200	Festigkeitsmessung	33
Thallium	— 800	Kapazitätsmessung	20, 32
Cadmium	— 900	Kapazitätsmessung	20, 32
Blei	— 690	Kapazitätsmessung	20, 32

In Tab. 1 sind die Ergebnisse derartiger Messungen zusammengestellt. Wegen näherer Einzelheiten muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. Wie weit die untersuchten Elektroden als ideal polarisierbar bezeichnet werden können und wie weit die experimentellen Methoden für Festmetalle tatsächlich eine streng ladungsfreie Elektrode anzeigen, ist allerdings fraglich. Der systematische Fehler dürfte aber doch erheblich kleiner als die gemessenen Differenzen der Lippmann-Potentiale in Tab. 1 sein.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Lippmann-Potentiale, d. h. die Potentiale der durch Polarisation ladungsfrei gemachten Elektroden, vom Metall der Elektrode sowie von kapillaraktiven Bestandteilen der Lösung abhängen. Mit einem eventuellen absoluten Nullpunkt der Spannungsreihe haben derartige Elektroden nichts zu tun.

3. Das Billiter-Potential.

Die in Abschnitt 2 besprochenen ladungsfreien Lippmann-Elektroden verhalten sich praktisch wie ideal polarisierbare Elektroden. Die in Kontakt stehenden Elektrodenphasen haben keine gemeinsame Komponente, und es besteht kein elektrochemisches Gleichgewicht im Nernstschen Sinne.

32 (1941) 1. P. Rehbinder und E. K. Wenström, Acta physicochim. URSS **19** (1944) 36. W. J. Lichtmann, Fortschr. physik. Wiss. (russ.) **39** (1949) 370. A. Pfützenreuter und G. Masing, Z. Metallkunde **42** (1951) 361.

Aber auch für unpolarisierte Gleichgewichtselektroden lassen sich Bedingungen finden, bei denen ein Durchtritt geladener Teilchen durch die Phasengrenze zum Aufbau der elektrischen Doppelschicht nicht nachgewiesen werden kann.

In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Methoden kurz skizziert und ihre wesentlichen Ergebnisse besprochen werden. Wegen näherer Einzelheiten muß wieder auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Die Experimente lassen sich in drei Gruppen einteilen, die sich versuchstechnisch und auch vom theoretischen Standpunkt deutlich unterscheiden. Einmal werden die Ströme gemessen, die von einer Gleichgewichtselektrode auf eine neugebildete Grenzfläche des gleichen Metalls in der gleichen Lösung fließen.

Eine andere Methode bedient sich elektrokinetischer Untersuchungen an Metallen in Lösungen mit durchtrittsfähigen Ionen. Es wird dabei angenommen, daß für das ζ-Potential an Metallen nur die Ladung der Nernstschen Doppelschicht maßgebend ist.

Eine dritte Möglichkeit, die Ladungsfreiheit einer unpolarisierten Elektrode experimentell festzustellen, besteht in der Messung der Grenzflächenspannung einer unpolarisierten Quecksilberelektrode als Funktion des Elektrodenpotentials, das durch Änderung der Aktivität der potentialbestimmenden Ionen variiert wird.

a) Aufladungsströme.

Wenn ein Metall in eine Lösung mit potentialbestimmenden Ionen — z. B. eine Silberelektrode in eine $AgNO_3$-Lösung — eingetaucht wird, so muß sich durch Abscheidung bzw. durch in Lösung gehen von Ag^+-Ionen an der Elektrode das elektrochemische Gleichgewicht ausbilden. Dabei haben die Ionen eine Hemmung zu überwinden, für deren Größe der Polarisationswiderstand der Elektrode ein Maß ist. Wird nun die Elektrode vor dem Eintauchen mit einer anderen gleichartigen Elektrode, die sich mit der Lösung bereits im Gleichgewicht befindet, über ein Strommeßinstrument verbunden, so zeigt das Instrument beim Eintauchen der Elektrode im allgemeinen einen Stromstoß an. Ist der Polarisationswiderstand hinreichend groß und die Fläche der Tauchelektrode klein gegen die der Gegenelektrode, so fließt praktisch die ganze Ladung der Doppelschicht über das Meßinstrument. Vorzeichen und Größe des Stromstosses hängen von der Art der Lösung ab, und zwar wird experimentell gefunden, daß dann

kein Strom beim Tauchversuch fließt, wenn das Elektrodenpotential der ruhenden Elektrode gegen eine Normalwasserstoffelektrode etwa + 475 mV beträgt. Diese Aussage gilt innerhalb des Meßfehlers für alle bisher untersuchten Metalle (*Au*, *Pt*, *Ag*, *Hg*, *Cu*, *Bi*) und ist auch unabhängig davon, wie die Aktivität der Ionenlösung hergestellt wurde. (Verdünnung oder Komplexbildung, auch Redoxsysteme.) Nähere experimentelle Einzelheiten wurden von uns in einer früheren Arbeit gegeben[34].

Die erste Untersuchung dieser Art stammt von J. Billiter[11, 12]. Unter besseren Versuchsbedingungen wurden die Messungen von Patrick und Littler[18] sowie von uns durchgeführt. Auch die von Bennewitz und Mitarbeitern[35] verwendete Schabelektrode beruht auf dem gleichen Prinzip und führt im wesentlichen zum selben Ergebnis.

Tabelle 2. Das Billiter-Potential für verschiedene Metalle.

Metall	Potential (mV, $E^0_H = 0$)	Methode	Literatur
Quecksilber	+ 400 — + 500	Oberflächenvergrößerung	12, 11
Platin			
Eisen (passiv)	+ 300 — + 600	Gedehnte Drähte	11
Silber	+ 475	Schabmethode	35
Silber, Gold, Platin . .	+ 475 ± 5	Tauchmethode	18
Silber, Kupfer	+ 480 ± 15	Tauchmethode (indirekt)	34
Wismut	+ 470 ± 40	Tauchmethode (indirekt)	34
Quecksilber	+ 475 ± 5	Tauchmethode	34
Gold, Platin	+ 475 ± 5	Tauchmethode	34

b) Elektrokinetische Experimente.

Zur zweiten Gruppe von Experimenten, bei der zur Messung des Billiter-Potentials der Nullpunkt des ζ-Potentials von Metallen bestimmt wird, gehören die meisten Arbeiten Billiters. Dabei wurden an Metallen in Lösungen mit potentialbestimmenden Ionen variabler Aktivität Nullpunktsbestimmungen der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit[11, 36], des Dorn-Effektes[13] und von Strömungs-

[34] H. J. Oel und H. Strehlow, Naturwissenschaften **39** (1952) 478; Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 241.

[35] K. Bennewitz und J. Schulz, Z. physik. Chem. **124** (1926) 115. Siehe aber: K. Bennewitz und I. Bigalke, Z. physik. Chem. **154** (1931) 113.

[36] A. Garrison, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 37.

strömen[13] durchgeführt. Fast alle diese Experimente bestechen aber mehr durch Originalität der Idee als durch Eindeutigkeit der Ergebnisse. Meist wurden die elektrophoretischen Untersuchungen mit zu großen Feldstärken und in Elektrolytlösungen ausgeführt, die zu verdünnt an durchtrittsfähigen Ionen waren. Die Arbeiten, für die diese Kritik nicht gilt, zeigten aber, daß der isoelektrische Punkt der untersuchten Metalle (*Pt*, *Au*, *Ag*) in Lösungen auftrat, in denen das Elektrodenpotential der Metalle etwa 0,4 bis 0,5 Volt positiver als die Normalwasserstoffelektrode war.

Tabelle 3. Der ζ-Potentialnullpunkt für verschiedene Metalle.

Metall	Potential (mV, $E^0_H = 0$)	Methode	Literatur
Platin	+ 300 — + 600	Saitenelektrometer unter Lösung	11
Platin, Gold, Palladium, Silber, Quecksilber .	+ 400 — + 500	Elektrophorese kolloidaler Metalle	13
Silber	+ 470 ± 50	Quadrantenelektrometer unter Lösung	36
Gold, Eisen (passiv), Silber, Quecksilber . .	+ 420 — + 500	Dorn-Effekt	13

Spalte 2 gibt das Potential der Metalle in den Lösungen an, in denen das ζ-Potential der Metalle verschwindet.

In dieser Arbeit soll dieses Ergebnis genügen. Es wird von eigenen, noch unpublizierten Messungen gestützt, die zusammen mit elektrokinetischen Untersuchungen an schwerlöslichen Silbersalzen veröffentlicht werden sollen.

c) Elektrokapillarität unpolarisierter Quecksilberelektroden.

Die Lippmannsche Elektrokapillarkurve stellt die Grenzflächenspannung *Hg*-Elektrolytlösung dar als Funktion der Elektrodenpolarisation. Auf ganz andere Art läßt sich aber auch eine Elektrokapillarkurve gewinnen. Hierbei wird das Elektrodenpotential durch Änderung der Aktivität potentialbestimmender Ionen an einer unpolarisierten Elektrode eingestellt. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von Bennewitz und Delijannis[37] unternommen.

[37] K. Bennewitz und A. Delijannis, Z. physik. Chem. 125 (1927) 144.

Die Grenzflächenspannung wurde von diesen Autoren mit der Tropfengewichtsmethode bestimmt. Dabei ist aber eine Polarisation der Elektrode (im Sinne der Paschenschen Tropfelektrode) nicht zu vermeiden, so daß es schwierig ist, mit der Tropfelektrode eindeutige Resultate zu erhalten[7, 38]. Wir[39] haben mit einer Tensiometerwaage die Grenzflächenspannung zwischen Quecksilber und Elektrolytlösungen mit durchtrittsfähigen Ionen im elektrochemischen Gleichgewicht als Funktion des Elektrodenpotentials gemessen und fanden für verschiedene Systeme (Komplexlösungen, Redoxsysteme) ein Maximum der Grenzflächenspannung bei etwa + 0,45 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode. (Experimentelle Einzelheiten a. a. O.)

d) Zusammenfassung der experimentellen Befunde zum Billiter-Potential.

Bei Bildung einer neuen Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolytlösung ist kein Ionenübertritt erforderlich, wenn die Elektrode in der betreffenden Lösung gegen eine Normalwasserstoffelektrode ein Potential von etwa + 0,47 Volt annimmt (Billiter-Potential). Das Billiter-Potential ist nach den bisherigen Messungen unabhängig vom Elektrodenmetall[40], von der Art der Potentialeinstellung (Verdünnung, Komplexbildung, Redoxsystem) und von der Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen.

Der Nullpunkt des ζ-Potentials der Metalle in ioneneigenen Lösungen liegt im Bereich des Billiter-Potentials.

Das Maximum der Grenzflächenspannung einer unpolarisierten Quecksilberelektrode liegt im gleichen Potentialbereich.

Reproduzierbare Messungen sind nur für Gleichgewichtselektroden zu erhalten.

4. Zusammenfassung der zu klärenden Fragen.

Aus den in Abschnitt 2 und 3 zusammengestellten Experimenten ergeben sich die folgenden zu klärenden Phänomene:

---

[38] A. Frumkin und A. Obrutschewa, Z. physik. Chem. **138** (1928) 246. K. Bennewitz und K. Küchler, Z. physik. Chem. **153** (1931) 443.

[39] H. J. Oel und H. Strehlow, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 665.

[40] Für unedlere Metalle als *Bi* kann zumindest das Vorzeichen des Stromstosses gemessen werden. Diese Metalle laden sich bei allen erreichbaren Ionenaktivitäten negativ gegen die Lösung auf.

a) Für das gleiche Metall existieren zwei Potentiale, an denen das Metall ladungsfrei ist. Das eine Potential wird der Elektrode durch Polarisation aufgezwungen (LIPPMANN-Potential), das andere Potential stellt sich an einer unpolarisierten Elektrode durch Übergang potentialbestimmender Ionen ein (BILLITER-Potential).

b) Das LIPPMANN-Potential verschiebt sich bei Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen.

c) Das BILLITER-Potential verschiebt sich nicht bei Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen.

d) Das ζ-Potential verschwindet in der Nähe des BILLITER-Potentials.

e) Die Grenzflächenspannung des unpolarisierten Quecksilbers hat in der Nähe des BILLITER-Potentials ein Maximum.

f) Das LIPPMANN-Potential hängt von der Art des Metalls ab.

g) Das BILLITER-Potential hängt nicht von der Art des Metalls ab.

5. Theoretische Deutung der in Abschnitt 3 und 4 zusammengestellten Befunde.

a) Genauere Bestimmung des Begriffes „ladungsfrei" (vgl. ADAM[5]): Bisher ist der Begriff „ladungsfrei" benutzt worden, ohne ganz klar seine physikalische Bedeutung zu definieren.

Zwei in Kontakt stehende, leitende Phasen *I* und *II* von makroskopischer Ausdehnung seien im ganzen ladungsfrei (was durch eine elektrostatische Messung festgestellt werden kann). Ein kleines Volumen *ACDF*, das einen Teil der Phasengrenze (*BE*) enthält, ist dann im ganzen ladungsfrei, wenn im Abstand *AB* bzw. *BC* von der Phasengrenze die Zustandsvariablen des Systems bereits gleich denen im Inneren der beiden Phasen *I* und *II* sind. Mit anderen Worten: Das Gebiet, in dem die Eigenschaften der beiden Phasen ineinander übergehen, muß ganz im Volumen *ACDF* liegen. Es ist aber möglich, daß das Volumen *ABEF* einen Ladungsüberschuß des einen Vorzeichens enthält und das andere *BCDE* einen gleich großen des entgegengesetzten Vorzeichens. Wie groß dieser Ladungsüberschuß ist,

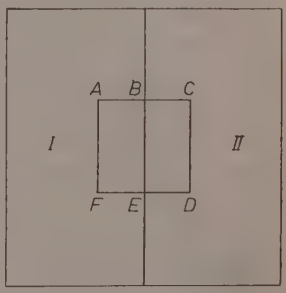


Abb. 1.

hängt offensichtlich ganz entscheidend davon ab, wo wir die Phasengrenze BE annehmen. Eine Phasengrenze auf Bruchteile eines Ångströms genau festzulegen, ist ohne Willkür nicht möglich. Will man nun unter Ladungsfreiheit eines solchen Zweiphasensystems verstehen, daß die beiden Teilphasen $ABEF$ und $BCDE$ für sich keine Überschußladungen enthalten sollen, so scheint es zunächst, daß auch diese Größe physikalisch eindeutig nicht festzulegen sei. Es zeigt sich aber, daß durch die verschiedenen Meßvorschriften für ladungsfreie Elektroden doch die Phasenzugehörigkeit eines herausgegriffenen Teilchens definiert wird und damit der Ladungszustand der beiden Phasen bekannt ist.

α) Ladungsfreiheit an der polarisierten Elektrode: Für die ideal polarisierte Elektrode ohne jeden Stoffaustausch ist die Phasenzugehörigkeit ganz eindeutig gegeben. Zum Beispiel gehören für die Elektrode $Hg/0{,}1$ n K_2SO_4 die Hg^+-Ionen und die Elektronen zur einen Phase, die K^+- und SO_4^{--}-Ionen sowie das Wasser zur anderen Phase. Ladungsfreiheit bedeutet dann, daß in einem Volumen $ACDF$ (Abb. 1) die Ladung der Hg^+-Ionen gleich der Elektronenladung und die Ladung der K^+-Ionen gleich der der SO_4^{--}-Ionen ist. Gerade dieser Zustand liegt beim Maximum der Elektrokapillarkurve vor.

Die reale polarisierte Elektrode enthält auf der Lösungsseite auch elektrochemisch umsetzbare Teilchen (Hg^+-Ionen, O_2 u. a.), die aber (in geringer Konzentration) in einem weiten Potentialbereich nur Veranlassung zu einem Grenzstrom geben. Da hier die Nachlieferung der Ladung durch die äußere Polarisationsspannung schnell gegen die Diffusion der reaktionsfähigen Teilchen an die Elektrodenoberfläche erfolgt, werden durch einen solchen Grenzstrom die Potential- und Ladungsverhältnisse an der Elektrode kaum geändert. So ist es zu erklären, daß die Zugabe kleiner Mengen $HgNO_3$ bei elektrokapillaren Untersuchungen, wie sie früher üblich waren, um „definierte Konzentrationsverhältnisse an der Elektrode zu schaffen", die Ergebnisse nur geringfügig beeinflußten. Will man allerdings mit der Paschenschen Tropfelektrode das elektrokapillare Maximum bestimmen, so erfordert nach dem in Abschnitt 2 Gesagten eine größere Konzentration an abscheidbaren Teilchen auch eine größere Tropfgeschwindigkeit. Neuere Messungen nach dieser Methode mit peinlichem Ausschluß von O_2- und Hg^+-Ionen arbeiten tatsächlich mit weit geringeren Ausflußgeschwindigkeiten des Quecksilbers, als sie von älteren Autoren bei Gegenwart von $HgNO_3$ verwendet werden mußten.

β) Ladungsfreiheit beim Elektrodentauchversuch: Bei dem in 3a) beschriebenen Elektrodentauchversuch wird ein Stromstoß gemessen, wenn ein Ion den vom Polarisationswiderstand der

Elektrode gebildeten Aktivierungsberg durchschritten hat. (Allerdings nicht direkt, sondern über die große Gegenelektrode.) Damit ist aber für das durchtrittsfähige Teilchen die Phasenzugehörigkeit festgelegt. Die Teilchen, die von der Lösungsseite den Aktivierungsberg noch nicht durchschritten haben, gehören zur Lösung und Entsprechendes gilt für das Metall. Für die nicht durchtrittsfähigen Teilchen besteht wie unter α) keine Schwierigkeit der Phasenzuordnung. Eine geometrische Festlegung der Phasengrenze ist hiermit nicht notwendig gegeben.

γ) Bestimmung der Ladungsfreiheit mit elektrokinetischen Experimenten an Metallen: Die hier durch die Meßvorschrift gegebene Phasengrenze ist die sogenannte hydrodynamische, adhärierende Schicht[40a]. Wenn das ζ-Potential durch die lösungsseitige Ladung der Nernstschen Doppelschicht bedingt wird und dessen Ladungsverteilung einen monotonen Verlauf aufweist, so zeigt der Nullpunkt des ζ-Potentials auch den Nullpunkt der Nernstschen Doppelschichtladung an. Es wird sich zeigen, daß diese Bedingungen wenigstens einigermaßen an unpolarisierten Metallen erfüllt sind.

δ) Bestimmung der Ladungsfreiheit mit elektrokapillaren Messungen: Sowohl für polarisierte wie auch für unpolarisierte Elektroden ist das Maximum der Grenzflächenspannung (als Funktion des Elektrodenpotentials) ein Kriterium für das Minimum der tangential abstoßenden Kräfte. Sind diese Kräfte nur elektrostatisch bedingt, so ist die Elektrode beim elektrokapillaren Maximum ladungsfrei. Für ideal polarisierte Elektroden ist diese Bedingung erfüllt, während bei den Messungen an unpolarisierten Elektroden wegen der notwendigen Änderung der Lösungszusammensetzung außer der elektrischen Doppelschicht sich auch die Adsorptionsverhältnisse ändern. Durch entsprechende Versuchsbedingungen läßt es sich aber erreichen, daß im wesentlichen nur die elektrische Doppelschicht geändert wird.

b) Nach diesen Vorbemerkungen kann nun versucht werden, das in Abschnitt 3 und 4 zusammengestellte experimentelle Material unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu verstehen. Ausgangspunkt muß offenbar der Unterschied in experimenteller Hinsicht zwischen den Lippmannschen und den Billiterschen ladungsfreien Elektroden sein: Die Billiter-Elektrode stellt ein elektrochemisches Gleich-

[40a] Auf die physikalische Bedeutung der „hydrodynamisch adhärierenden Schicht" soll von einem von uns in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

gewichtssystem dar, für das das Elektrodenpotential bei gegebener Zusammensetzung der Elektrolytlösung keine Variable mehr ist; die Lippmann-Elektroden dagegen verhalten sich näherungsweise wie ideal polarisierte Elektroden. Das Elektrodenpotential kann (in gewissen Grenzen) bei gegebener Lösungszusammensetzung variiert werden. Die für unsere Betrachtung entscheidenden Eigenschaften der Lippmannschen Elektroden sind bereits in Abschnitt 3 behandelt worden, so daß wir uns hier auf die Billiter-Elektroden beschränken können.

Bei einer Diskussion der elektrochemischen Doppelschicht ist zu bedenken, daß nicht allein die durchtrittsfähigen Ionen sich am Aufbau der Doppelschicht beteiligen, sondern daß, wie bereits oben dargelegt, auch alle anderen geladenen Partikel an der Phasengrenze mehr oder weniger adsorbiert werden[41] und dadurch zum Aufbau der elektrischen Doppelschicht beitragen. So sind die Moleküle des Lösungsmittels an der Phasengrenze orientiert anzunehmen, und Anionen werden im allgemeinen stärker am Elektrodenmetall adsorbiert als Kationen. Die gesamte hierdurch verursachte Potentialdifferenz wollen wir als Adsorptionspotential bezeichnen. Wie von Dean, Gatty und Rideal[42] gezeigt worden ist, sind derartige Adsorptionspotentiale für den Galvanipotentialsprung an einer Gleichgewichtselektrode mit durchtrittsfähigen Ionen ohne Einfluß. Die Potentialdifferenz ist dabei nur vom chemischen Potential der potentialbestimmenden Ionen in den beiden Phasen abhängig. Ein Zusatz leicht adsorbierbarer (kapillaraktiver) Substanzen zu einer galvanischen Kette hat auch tatsächlich keinen Einfluß auf die EMK der Kette, es sei denn, die zugegebene Substanz verändert die Aktivität der potentialbestimmenden Ionen (Beispiel: Das Potential einer Kalomelelektrode ist von zugegebenen Mengen höherer Alkohole unabhängig, obgleich diese Alkohole die Elektrokapillarkurve im Sinne einer orientierten Adsorption beeinflussen). Eine Veränderung des Adsorptionspotentials wird bei konstanter Aktivität der potentialbestimmenden Ionen durch eine entsprechende Änderung der Doppelschicht[43] genau kompensiert. Man kann diesen

[41] O. Stern, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30** (1924) 508.

[42] R. B. Dean, O. Gatty und E. K. Rideal, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 161.

[43] Es ist hierbei nicht erforderlich, daß der zur Lösung gehörige Teil der Doppelschicht nur aus potentialbestimmenden Ionen aufgebaut sein müßte. An einer Elektrode Cu/0,001 n $CuNO_3$, 1 n KNO_3 etwa bestehen die positiven Ladungen der Doppelschicht zu über 99% aus K^+-Ionen, obwohl die Cu^+-Ionen potentialbestimmend sind.

Tatbestand so diskutieren, daß durch eine adsorbierte Doppelschicht (entsprechend einer bestimmten Potentialdifferenz) die Tendenz der Metallionen, sich aus der Lösung am Metall abzuscheiden, gerade so verändert wird, daß die elektrische Potentialdifferenz dieselbe bleibt.

Wenden wir nun diese Überlegungen auf den in Abschnitt 3 beschriebenen Elektrodentauchversuch in seiner einfachsten Form an. Eine Silberelektrode taucht in eine verdünnte, dem BILLITER-Potential entsprechende ($\sim 3 \cdot 10^{-6}$ n) $AgNO_3$-Lösung ein. Die Wasserdipole, die hier allein eine Adsorptionsdoppelschicht bilden, orientieren sich mit dem Sauerstoff zum Silber. Die Ursache der Adsorption ist nicht elektrostatischer Natur. Die Silberionen des Metalls bilden eine Art Oberflächenverbindung mit dem Wasser, die auch als eine halbseitige Hydratisierung aufgefaßt werden kann. Die durch diese Bindung frei gewordenen Elektronen führen an der unpolarisierbaren Elektrode zu einer Abscheidung von Silberionen aus der Lösung, deren Nitratgegenionen zusammen mit den Silberionen der Oberflächenverbindung die Kompensationsdoppelschicht bilden. Die adsorbierten Wasserdipole verursachen also den Aufbau einer elektrisch entgegengesetzt orientierten Ionendoppelschicht von Silber- und Nitrationen, ohne daß über das Meßinstrument ein Strom fließt. Der den orientierten Wasserdipolen entsprechende Verschiebungsstrom ist durch den Verschiebungsstrom der gebildeten Kompensationsdoppelschicht kurzgeschlossen (vgl. hierzu [34], Abb. 1).

Für vom BILLITER-Potential abweichende Elektrodenpotentiale wird die Doppelschicht von der großen Gegenelektrode her aufgebaut, da die Verminderung der Aktivierungsenergie durch die freie Adsorptionsenergie des Wassers jetzt fortfällt. Dabei ist aber zu beachten, daß die Aktivierungsenergie für den weiteren Durchtritt durch die elektrostatische Wirkung der Kompensationsdoppelschicht bei positiveren Potentialen (als das BILLITER-Potential) vergrößert, für negativere verkleinert wird. Als Folge davon ist zu erwarten, daß die mit Tauch- oder Schabversuchen meßbaren Elektrodenkapazitäten bei positiven Potentialen größer als bei negativen sind, wie es von BENNEWITZ und SCHULZ[35] experimentell an Schabelektroden gefunden wird und wie es auch von uns an Quecksilberelektroden bestätigt werden konnte[39].

Eine quantitative Kompensation der Adsorptionsdoppelschicht gerade beim BILLITER-Potential ist nach dem obigen Bild nicht notwendig zu erwarten. Es ist denkbar, daß die Aktivierungsenergie für den Durchtritt der Silberionen

bereits bei einer teilweisen Kompensation der Adsorptionsschicht hoch genug ist, daß ein weiterer Aufbau der Doppelschicht von der großen Gegenelektrode her erfolgt. Wenn dieser Effekt außerhalb des Meßfehlers des Verfahrens läge, müßte das Billiter-Potential vom Polarisationswiderstand und dem Außenwiderstand beim Tauchversuch sowie von der Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen abhängen. Da eine solche Abhängigkeit aber experimentell nicht beobachtet wird, kann für die weitere Diskussion angenommen werden, daß praktisch die ganze Adsorptionsdoppelschicht beim Billiter-Potential kompensiert ist. Auch die Ergebnisse der elektrokinetischen und elektrokapillaren Untersuchungen sprechen für diese Annahme. Eine exakte experimentelle Bestätigung durch systematische Variation des Polarisationswiderstandes und des Außenwiderstandes beim Elektrodentauchversuch ist allerdings noch nicht durchgeführt. Auch wurde bisher die Unabhängigkeit des Billiter-Potentials nur in verdünnten Lösungen kapillaraktiver Substanzen experimentell festgestellt. In diesen Lösungen ist allerdings das Lippmann-Potential bereits erheblich verändert.

Bevor wir nun die in Abschnitt 4 zusammengestellten Phänomene zu deuten versuchen, sollen die entwickelten Vorstellungen noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

An der Lippmann-Elektrode verursachen die adsorbierten Dipole eine Verschiebung der Elektronen von der Phasengrenze weg, die durch eine äußere negative Polarisation kompensiert werden muß, damit die Elektrode an der Phasengrenze ladungsfrei ist. Bei der unpolarisierbaren Billiter-Elektrode dagegen wird von der Adsorptionsdoppelschicht selbst eine kompensierende Doppelschicht erzeugt.

Wir glauben, daß sich mit diesen einfachen Annahmen das immerhin vielfältige experimentelle Material deuten läßt. Im folgenden sollen die in Abschnitt 4 zusammengestellten Befunde nacheinander besprochen werden.

4a. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden ladungsfreien Elektroden ist im wesentlichen durch das Adsorptionspotential gegeben. Speziell beim Quecksilber ergibt das adsorbierte Wasser eine Potentialdifferenz von rund 0,7 Volt.

4b und 4c sind auch sofort aus dem gegebenen Modell verständlich. Die Änderung der Adsorptionsdoppelschicht bei Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen an der Billiter-Elektrode hat nur eine entsprechend geänderte Kompensationsdoppelschicht zur Folge. An der Lippmann-Elektrode dagegen bedingt eine verstärkte Influenz eine veränderte Polarisationsspannung zur Aufrechterhaltung der Ladungsfreiheit.

Von FRUMKIN ist versucht worden, einen Zusammenhang zwischen den LIPPMANN-Potentialen und den Elektronenaustrittsarbeiten verschiedener Metalle zu begründen[20, 43a].

4d. Das Verschwinden des ζ-Potentials in der Nähe des BILLITER-Potentials erscheint zunächst nicht ohne weiteres verständlich. Wenn die Anionen der Kompensationsdoppelschicht eine diffuse Doppelschicht in der Lösung ausbilden, sollte man erwarten, daß beim BILLITER-Potential die kolloidalen Teilchen des untersuchten Metalls im elektrischen Feld zur Kathode wandern. Nun ist aber zu bedenken, daß sich für Anionen eine besonders feste Bindung an die Phasengrenze ausbilden kann: Die adsorbierte Wasserdipolschicht fungiert für die Anionen gleichzeitig als Hydratwasser. Die Anionen werden fester an das Metall gebunden als die Kationen, so daß sich die Verteilung der Anionen nicht allein elektrostatisch im Sinne von GOUY[44] bzw. FREISE oder MACDONALD[45] berechnen läßt (vgl. hier STERN[41]).

[43a] Anmerkung bei der Korrektur: Von P. RUETSCHI und P. DELAHAY ist dieser Zusammenhang gleichfalls wiedergegeben worden [Technical Report to the Office of Naval Research, Report No 19 (1954)], wie uns erst nach Abschluß dieser Arbeit bekannt wurde. Die LIPPMANN Potentiale für verschiedene Metalle hängen danach mit den Elektronenaustrittsarbeiten Φ nach der Gleichung zusammen

$$E_{\text{LIPPMANN}} = \Phi - 4{,}73 \text{ Volt}.$$

Nach den Daten, die RUETSCHI und DELAHAY angeben, wird diese Gleichung mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 0,06 Volt für die Metalle *Pt, Ni, Ag, Cu, Hg, Ga, Pb, Tl* und *Cd* erfüllt. Hierbei ist es aber fraglich, ob die LIPPMANN Potentiale (außer für *Hg*) und auch die Elektronenaustrittsarbeiten experimentell so gut gesichert sind. [Vgl. F. FIANDA und E. LANGE, Z. Elektrochem. 55 (1951) 237 und LANDOLT BÖRNSTEIN Zahlenwerte und Funktionen I, 4 Springer Berlin 1955 S. 761.] Zwar werden edle Metalle (mit positiven Elektronenaustrittsarbeiten) auch nach unserer Deutung im allgemeinen ein positiveres LIPPMANN Potential haben als unedlere Metalle. Ein einfach linearer Zusammenhang scheint uns aber weder experimentell gesichert noch theoretisch notwendig zu sein. Auch sind die LIPPMANN Potentiale außer von der Natur der Metalle noch stark von der Zusammensetzung der Lösung abhängig.

Die Unabhängigkeit der BILLITER Potentiale von der Art des Metalls wird von RUETSCHI und DELAHAY im wesentlichen ähnlich wie von uns gedeutet. Es wird dabei allerdings nicht auf die Problematik der Ladungsfreiheit unpolarisierter Elektroden im elektrochemischen Gleichgewicht eingegangen.

[44] G. GOUY, Ann. Physik 7 (1917) 129. D. L. CHAPMAN, Philos. Mag. 25 (1913) 475.

[45] V. FREISE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 822; J. R. MACDONALD, J. chem. Physik 22 (1954) 763, 1857.

Die Anionen der Kompensationsdoppelschicht befinden sich daher ganz überwiegend in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze mit einer einmolekularen Wasserschicht als Bindeglied zum Metall. (Vgl. hierzu die Bemerkung über Kapillaraktivität von NO_3' Ionen S. 7).

Auch ganz andersartige Untersuchungen über Kapillaraktivität und Elektrodenkapazitäten an polarisierten Elektroden von Grahame[6, 24] führen zu sehr ähnlichen Schlußfolgerungen. Grahame unterscheidet zwischen einer inneren und einer äußeren Helmholtz-Schicht. In der inneren Helmholtz-Schicht sitzen die adsorbierten Anionen, während die Kationen erst in größerem Abstand von der Elektrodenfläche (der äußeren Helmholtz-Schicht) auftreten. Das Rechnen mit der Boltzmann-Poisson-Gleichung wird erst von der äußeren Helmholtz-Schicht an sinnvoll.

Wenn die Kompensationsdoppelschicht nach dem Ausgeführten nur wenig diffus ist, steht zu erwarten, daß der Nullpunkt des ζ-Potentials an unpolarisierten Metallelektroden in der Nähe des Billiter-Potentials liegen sollte und zwar etwas zu negativeren Potentialen verschoben. Die bisherigen — leider nicht sehr zahlreichen — reproduzierbaren Messungen stehen damit im Einklang.

Auch 4e läßt sich nach dem gegebenen Modell deuten: Die Grenzflächenspannung wird im wesentlichen durch die tangentialen Abstoßungskräfte der freien Ladungen der Doppelschicht herabgesetzt. Näherungsweise verhalten sich nun die Adsorptions- und Kompensationsdoppelschicht wie zwei überlagerte Doppelschichten gleicher Ausdehnung mit umgekehrter Polung. Wäre das streng richtig, so wäre beim Billiter-Potential das Maximum der Grenzflächenspannung zu erwarten. Bei Berücksichtigung des (kleinen) diffusen Anteils der Kompensationsdoppelschicht muß sich das elektrokapillare Maximum qualitativ ähnlich wie der ζ-Potentialnullpunkt zu negativeren Potentialen verschieben, wie wir es auch tatsächlich experimentell gefunden haben, (ausgenommen beim System Quecksilber in Ferrocyanid-Ferricyanid[39]).

Historisch ist interessant, daß bereits im vergangenen Jahrhundert die bekannte Lippmannsche Elektrokapillarkurve auf zwei verschiedene Arten interpretiert worden ist[7]. So nahmen Lippmann[46], Helmholtz[47] und Planck[48] an, daß die Lippmann-Elektrode wie ein elektrostatischer Kondensator behandelt werden könne und daß die Quecksilberionenaktivität an der Elektrodenoberfläche das thermodynamische Verhalten der Elektrode nicht bestimme. Dieses Konzept der ideal polarisierbaren Elektrode wird heute allge-

[46] G. Lippmann, Ann. Chim. Phys. **5** (1875) 494.
[47] H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. physik.-techn. Reichsanst. **1** (1879) 925.
[48] M. Planck, Ann. Physik **44** (1891) 413.

mein als gute Näherung für das reale Verhalten der polarisierten Quecksilberelektroden angenommen[5–7]. Eine andere Meinung, die z. B. von GIBBS[49], OSTWALD[50], WARBURG[51], NERNST[52] und noch 1927 von FRUMKIN[3] vertreten wird, geht dahin, daß durch die Polarisation sich die dem Elektrodenpotential entsprechende Quecksilberionenaktivität unmittelbar an der Elektrode einstelle, die sich also im echten elektrochemischen Gleichgewicht befinde. Die Ladungspotentialterme in der GIBBSschen Adsorptionsgleichung für die Kondensatortheorie $q\,d\varphi$ und für die Konzentrationspolarisationstheorie $\Gamma_{Hg^{++}}\,d\mu_{Hg^{++}}$ sind wegen der NERNSTschen Gleichung für das Elektrodenpotential gleichwertig und rein thermodynamisch nicht zu unterscheiden. Erst unthermodynamische Überlegungen (etwa unphysikalisch kleine Konzentrationen, die sich bei Annahme der Konzentrationspolarisationstheorie berechnen), oder kinetische Messungen an der Elektrode können für oder gegen eine der beiden Auffassungen entscheiden. Für kleine Polarisationen (mit Wechselstrom) ist der Übergang von FARADAYscher zu kapazitiver Polarisation bereits 1903 von F. KRÜGER[53] theoretisch und experimentell untersucht worden. Eine allgemeinere Behandlung dieser Frage ist von H. GERISCHER[54] gegeben worden (vgl. auch P. DELAHAY[9]). Während nun die normale Elektrokapillarkurve mit der Kondensatortheorie adäquat beschrieben wird, ist die Elektrokapillarkurve mit unpolarisierten Elektroden analog der Konzentrationspolarisationstheorie zu interpretieren, nur daß die Aktivität der Ionen nicht durch Konzentrationspolarisation eingestellt wird, sondern die unpolarisierte Elektrode sich in einer Lösung befindet, die in der Masse die von der Konzentrationspolarisationstheorie geforderte Aktivität der potentialbestimmenden Ionen aufweist.

In der zitierten Arbeit[39] (Abb. 1, Kurve 2) ist von uns auch die Ladung der Doppelschicht als Funktion des Elektrodenpotentials gemessen worden. Es ergab sich dabei, daß die integrale Kapazität der Doppelschicht bei positiven Potentialen erheblich größer ist als bei negativen. (Für diese Betrachtung soll zur Abkürzung das BILLITER-Potential willkürlich als Nullpunkt der Potentialskala gewählt werden). Entsprechend sind die Elektrokapillarkurven bei positiven Potentialen steiler als bei negativen. Die Ursache hierfür ist in der unterschiedlichen Adsorbierbarkeit der Kationen und Anionen an der Elektrode zu suchen. Bei positiven Potentialen befinden sich die Anionen auf der Lösungsseite der Doppelschicht. Sie haben einen geringeren Abstand von der Elektrode als die entsprechenden Kationen bei

[49] J. W. GIBBS, Collected Works I 336, New York 1948.

[50] W. OSTWALD, Elektrochemie, S. 1030, Leipzig 1896 (Die Konzentrationspolarisationstheorie wird nicht als endgültig bewiesen angesehen).

[51] E. WARBURG, Ann. Physik 41 (1891) 1.

[52] W. NERNST, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl., S. 854, Stuttgart 1926.

[53] F. KRÜGER, Z. physik. Chem. 45 (1903) 1.

[54] H. GERISCHER, Z. physik. Chem. 198 (1951) 286.

negativen Elektrodenpotentialen. Die adsorbierten Anionen ergeben daher pro Ladung ein geringeres Dipolmoment als die Kationen. Da die Potentialdifferenz an der Elektrode proportional dem Dipolmoment pro Fläche ist, wird demnach für eine positive Potentialänderung der Elektrode mehr Ladung erfordert als für eine negative, wie es von uns experimentell gefunden wurde. Der gemessene Effekt ist stärker, als er allein nach der oben gegebenen Ursache abgeschätzt werden kann. Außer der verschiedenen Adsorbierbarkeit entgegengesetzt geladener Ionen dürfte auch die auf S. 19 besprochene Unsymmetrie der Änderung der Durchtrittshemmung bei positiven und negativen Potentialen (gegen das Billiter-Potential) verschiedene Integralkapazitäten verursachen. Beide Ursachen wirken im gleichen Sinne.

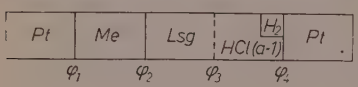


Abb. 2.

Als letzter Punkt ist die Unabhängigkeit des Billiter-Potentials von der Art des untersuchten Metalls zu besprechen. Diese Frage war der eigentliche Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen[55].

In Abb. 2 ist die Kette Billiter-Elektrode des Metalls *Me* gegen die Normalwasserstoffelektrode schematisch dargestellt. Die experimentelle Aussage ist, daß die EMK der Kette

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 = +\,0{,}475 \text{ Volt} \qquad (1)$$

ist. Dabei ist dieser Zahlenwert unabhängig davon, welches Elektrodenmetall *Me* verwendet wird, solange es sich nur in einer Lösung befindet, in der beim Elektrodentauchversuch das Meßinstrument nicht ausschlägt. φ_3, das Diffusionspotential wurde mit einer Salzbrücke eliminiert, und φ_4 ist konstant, so daß Gl. (1) geschrieben werden kann

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \text{const} \qquad (2)$$

(const bedeutet Unabhängigkeit von der Art des Metalls *Me*). Die Aussage von Gl. (2) läßt sich graphisch im folgendem Diagramm anschaulich machen:

Das Experiment zeigt also, daß sich das Galvanipotential zwischen dem Versuchsmetall und dem Platin der Wasserstoffelektrode beim Übergang von einem anderen *Me'* um genau den gleichen Betrag ändert wie das Einzelpotential der Billiter-Elektroden. Dieser Befund ist aus

[55] H. Strehlow, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 119 (der Satz in dieser Arbeit: „Da die *Au*- und *Pt*-Elektroden nur der Elektronenzuführung dienen, . . .", S. 129, ist als unrichtig zu streichen).

dem gegebenen Modell zu erklären. Für alle BILLITER-Elektroden ist die Adsorptionsdoppelschicht an der Elektrode durch eine entgegengesetzt gerichtete Doppelschicht kompensiert. Die beiden Doppelschichten gehören nach dem oben gesagten zur Lösungsphase. Die Metallseite ist ladungsfrei. Auf der Lösungsseite ist kein resultierender Dipol vorhanden, was (etwas vereinfacht) so dargestellt werden kann, daß das Potential in der Lösung bis an die Phasengrenze konstant ist. Hiermit ist allerdings nicht gesagt, daß das Elektrodenpotential als ganzes verschwindet. Die Metallionen und Elektronen im Metall haben zwar in Summa die Ladung Null, deshalb müssen aber ihre elektrischen Schwerpunkte an der Phasengrenze nicht notwendig zusammenfallen. Die Verhältnisse

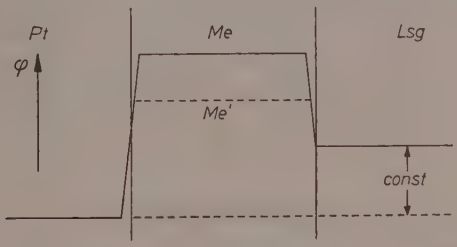


Abb. 3

liegen hier ähnlich wie an der Phasengrenze Metall-Vakuum. Auch dort tritt eine derartige Doppelschicht auf. Die Differenz der Elektronenaustrittsarbeiten an verschiedenen Kristallflächen eines Metalls ist eine Folge solcher (von der Kristallfläche abhängiger) Doppelschichten. Über Größe und Vorzeichen der durch die Verschiebung der Elektronen gegenüber dem Metallionengitter erzeugten Potentialdifferenz wissen wir leider so gut wie nichts. In Abb. 2 ist also der Potentialsprung φ_2 durch die eben besprochene Doppelschicht verursacht, während φ_1 auf der verschieden festen Bindung der Elektronen in den beiden Metallen *Pt* und *Me* beruht. Beide Potentialsprünge haben also ihre Ursache in der Tendenz der Metallelektronen, das Metallionengitter zu verlassen. Wird nun das Metall *Me* gegen ein anderes *Me'* ausgetauscht, so ändert sich diese Tendenz an beiden Phasengrenzen in gleicher Weise, und $\varphi_1 + \varphi_2$ bleibt konstant, wie es Gl. (2) fordert. Voraussetzung dabei ist natürlich, daß tatsächlich auf der Lösungsseite keine Potentialänderung mehr auftritt. Die Verhältnisse an der BILLITER-Elektrode stehen in gewisser Analogie zu dem System

$Me_1/Me_2/Me_3$. Auch hier bleibt die Potentialdifferenz zwischen den äußeren Metallphasen konstant, wenn das Mittelmetall Me_2 gegen ein anderes Me_2' ausgewechselt wird. Die andere Elektronenbindung in Me_2 und Me_2' ändert die Potentialsprünge an beiden Phasengrenzen in gleicher Weise, wie es in Abb. 3 angegeben ist. Allerdings ist nicht unbedingt zu erwarten, daß auch quantitativ $\varphi_1 + \varphi_2$ an der Billiter-Elektrode so genau konstant ist, wie es für drei hintereinander geschaltete Metalle im Gleichgewicht notwendig ist. Die Verschiebung der Metallelektronen gegen das Metallgitter an der Billiter-Lösung ist ja von anderer Art als diejenige am Platin. Die Unabhängigkeit des Billiter-Potentials von der Art des Versuchsmetalls kann also aus unserem Modell nicht streng begründet, sondern nur physikalisch plausibel gemacht werden. Theoretisch wäre nur eine annähernde Konstanz des Billiter-Potentials zu erwarten. Experimentell wird gefunden, daß das Billiter-Potential innerhalb des Meßfehlers vom Versuchsmetall unabhängig ist.

6. Schlußbetrachtungen.

Die gegebene Modellvorstellung erlaubt es, eine große Zahl zum Teil schon alter Experimente zu deuten, die bisher als sich widersprechend galten oder nur hinsichtlich des absoluten Nullpotentials diskutiert wurden. Die entwickelte Arbeitshypothese hat sich bereits an einem vielseitigen Material bewährt.

Interessante weitere Prüfungsmöglichkeiten werden sich zusätzlich ergeben. Wenn das Potential φ_2 Gl. (2) tatsächlich nur von der Art des Metalls abhängt und völlig unabhängig von den Adsorptionspotentialen in der Lösung ist — wofür die bisherigen Befunde sprechen — so ergibt sich eine Möglichkeit, mit Elektrodentauchversuchen die Spannungsreihen nichtwäßriger Lösungsmittel mit der des Wassers zu vergleichen. Die bisher vorgeschlagenen Verfahren des Spannungsreihenvergleichs[56] könnten so durch eine weitere unabhängige Methode ergänzt werden.

Eine andere interessante experimentelle Möglichkeit besteht darin, den Elektrodentauchversuch beim Billiter-Potential mit einem schnellschwingenden Galvanometer durchzuführen. So können Aus-

[56] H. Strehlow, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 827. T. Pavlopoulos und H. Strehlow, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 89.

sagen über die Einstellungsgeschwindigkeiten der Doppelschichten gewonnen werden. Derartige Versuche sind allerdings technisch nicht leicht durchführbar.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Konstanz des BILLITER-Potentials gedeutet werden kann, ohne ein absolutes Nullpotential anzunehmen. Daß die LIPPMANN-Potentiale nichts mit einem Nullpotential zu tun haben, ist schon lange erwiesen.

Herrn Prof. Dr. K. F. BONHOEFFER und Herrn Dr. H. GERISCHER sind wir für klärende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

Aus dem MAX-PLANCK-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 116—118 (1955).

Vorläufige Mitteilung.

Quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption der Ionen $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

Mit 3 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 8. 3. 55.)

Die Absorptionsspektren der Aquo-Komplexionen $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ (tetraedrisch) und $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (oktaedrisch), deren Zentralionen Mn^{2+}

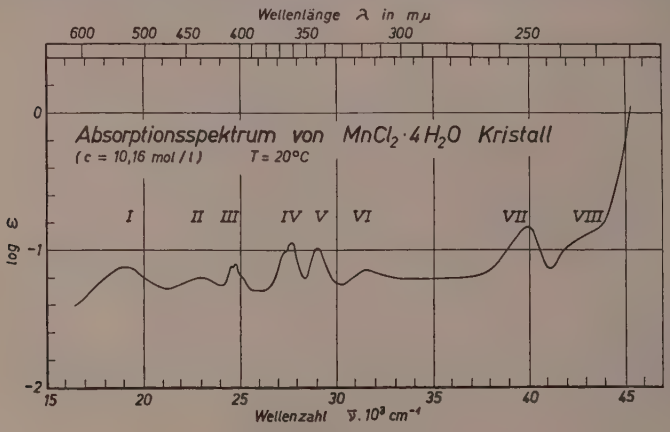


Abb. 1.

und Fe^{3+} die Elektronenfiguration $3d^5$ besitzen, zeigen die in den Abb. 1 und 2 gezeichneten sehr schwachen Banden ($\log \varepsilon \sim -1$), sowie im kurzwelligen Bereich eine intensive Bande ($\log \varepsilon \sim 3$). Die letztere ist als Elektronenaffinitätsbande aufzufassen, die durch Elektronenübergang zwischen Zentralion und einem Aquoliganden des Komplexions zustande kommt[1,2]. Sie liegt beim Fe^{3+}-Komplex, bedingt durch das

[1] H. L. Schläfer, Z. physik. Chem., Neue Folge **3** (1955) 222.
[2] H. L. Schläfer, Z. physik. Chem., Neue Folge **3** (1955) 263.

stärkere Feld, wesentlich langwelliger als beim Mn^{2+}-Komplex und überdeckt daher die Banden V—VIII, die beim $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ noch zusätzlich gegenüber den beiden Spektren gemeinsamen Banden I—IV zu erkennen sind.

Zur Deutung der schwachen Banden dieser Komplexionen wurde eine quantenmechanische Rechnung unter Zugrundelegung des elektrostatischen Modells der Komplexionen[3, 4, 5, 6, 7, 8] durchgeführt. Dabei wird angenommen, daß die RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung der fünf d-Elektronen der Zentralionen durch das Komplexfeld (Feld der Liganden) nicht aufgehoben wird. Die Terme der „freien" nicht mit Liganden behafteten Zentralionen mit der Konfiguration d^5, die aus der Analyse der Emmissionsspektren[9] bekannt sind, verschieben sich bzw. spalten auf, wenn man das Ion in ein kubisches Komplexfeld der Symmetrie T_d bzw. O_h bringt (innerkomplexer STARK-Effekt). Die Zahl der maximal aus einem Term des „freien" Ions bei Einschaltung des Komplexfeldes hervorgehenden Spaltterme ergibt sich in bekannter Weise[10] nach gruppentheoretischen Methoden (Tab. 1). Die Größe der Verschiebung und Aufspaltung wird durch eine anschließende Störungsrechnung näherungsweise ermittelt.

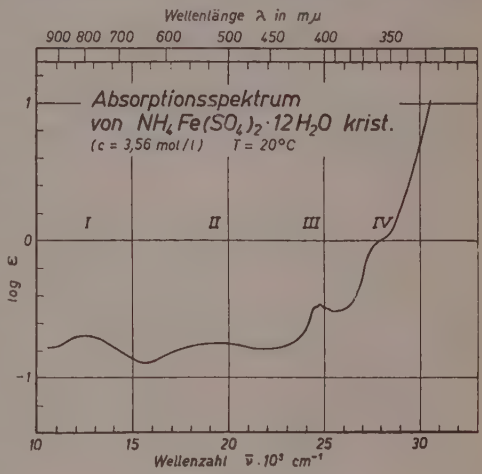


Abb. 2.

Die Ergebnisse der von uns zur Ermittlung der Termschemata der Komplexionen durchgeführten Rechnung sind in Abb. 3 dargestellt.

[3] H. HARTMANN und F. E. ILSE, Z. physik. Chem. **197** (1951) 239.
[4] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. physik. Chem. **197** (1951) 116.
[5] H. HARTMANN und F. E. ILSE, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 751.
[6] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 754.
[7] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 760.
[8] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. angew. Chem. **66** (1954) 768.
[9] Vgl. z. B.: Atomic Energy Levels 1952, National Bureau of Standards.
[10] H. BETHE, Ann. Physik **3** (1929) 165.

Tabelle 1.

Term des „freien" Ions	Spaltterme bei T_d-Symmetrie	Spaltterme bei O_h-Symmetrie	Anzahl der Spalt-Terme
^6S	A_1	A_{1g}	1
^4P	T_1	T_{1g}	1
^4D	E, T_2	E_g, T_{2g}	2
^4F	A_2, T_1, T_2	A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}	3
^4G	A_1, E, T_1, T_2	A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}	4

Über die in der Tabelle verwendeten gruppentheoretischen Symbole vgl. z. B.: Eyring, Walter und Kimball, Quantum Chemistry, S. 376. J. Wiley 1944; H. Hartmann, Theorie der chemischen Bindung, S. 346. Springer 1954.

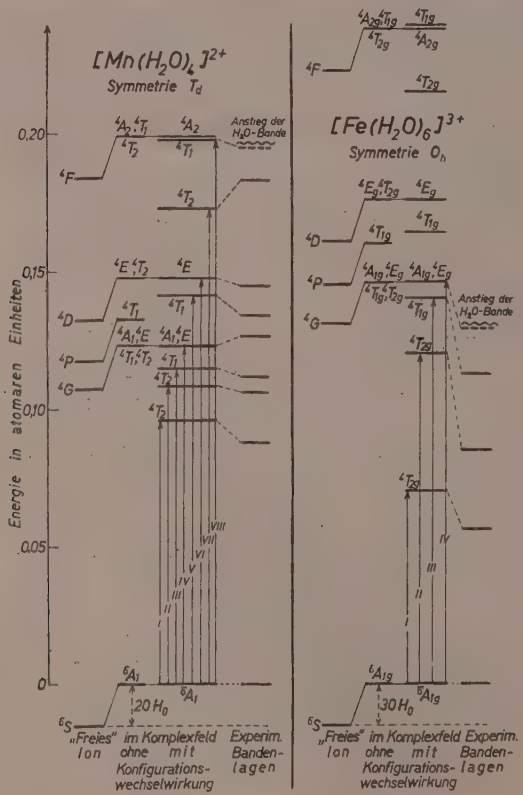


Abb. 3. Termsysteme der Komplexionen $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

Für die Deutung der Absorptionseigenschaften der Komplexionen kommen lediglich die Spaltprodukte der tiefliegenden Terme ^6S, ^4G, ^4P, ^4D und ^4F, die zur Konfiguration d^5 der „freien" Ionen gehören, in Betracht. Dabei handelt es sich um Übergänge vom im Komplexfeld nur verschobenen ^6S-Grundterm zu Spalttermen, die aus Quartett-Termen hervorgehen. Die an sich verbotenen in Verbindung mit geeigneten Normalschwingungen der Komplexionen doch möglichen Übergänge, sollten als Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität infolge der Bahndrehimpulsquantenzahlauswahlregel im Spektrum als äußerst schwache Absorptionsbanden auftreten. Die aus Abb. 1 und 2 zu entnehmenden Werte von log ε sind um den Faktor 10—100 schwächer, als bei den schwachen Banden von anderen Komplexen der Übergangsmetalle z. B. mit Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+} und Mn^{3+}, deren Absorptionseigenschaften man durch Übergänge zwischen Spaltprodukten der Grundterme der „freien" Ionen deuten kann[8]. Beim Mn^{2+} und Fe^{3+} handelt es sich um typische Interkombinationsspektren.

Die Betrachtung der Termschemata Abb. 3 zeigt, daß bei Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung eine im Rahmen der Unsicherheiten in den Kernabständen und den effektiven Momenten des H_2O befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht. Die Zahl sowie die ungefähre Lage der verschiedenen Absorptionsbanden wird durch die Theorie wiedergegeben.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Hartmann, danke ich für anregende Diskussionen sowie für die Bereitstellung finanzieller Mittel.

(Eine ausführliche Darlegung der quantentheoretischen Überlegungen sowie der experimentellen Untersuchungen über die Lichtabsorption verschiedener Komplexe des Fe^{3+} und Mn^{2+} mit kubischer Symmetrie erfolgt demnächst an anderer Stelle.)

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main.

Hans Ludwig Schläfer.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 120—123 (1955).

Vorläufige Mitteilung.

Zum Primärprozeß der Photosynthese.

Mit 2 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 21. 3. 55.)

Der Gesamtprozeß der Photosynthese wird durch folgende Reaktion beschrieben:

$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow [CH_2O] + H_2O + O_2$$

($[CH_2O]$ bedeutet das Glied eines Kohlenhydrats.)

Diese Reaktion läuft ab, wenn Chlorophyll direkt oder indirekt durch Licht angeregt wird. Dabei wird Wasser in Wasserstoff und freiwerdenden Sauerstoff gespalten. (Es ist unbekannt, ob diese Spaltung direkt photochemisch oder in einer Dunkelreaktion geschieht.) Der Wasserstoff wird unter Bildung von organischen Verbindungen auf CO_2 übertragen. — Über den Primärprozeß und die Bildung des Wasserstoffs ist wenig bekannt, da man aus der Messung des freiwerdenden Sauerstoffs nur indirekt Aussagen über diese schnellverlaufenden Reaktionen machen kann. Deshalb wurde hier versucht, die Reaktion unmittelbar nach der Lichtabsorption durch Beobachtung von kurzzeitigen Veränderungen im Absorptionsspektrum zu messen. An anderer Stelle wurde berichtet[1], daß nach Anregung der Photosynthese mit Blitzlicht solche Absorptionsänderungen auftreten. Es entsteht eine neue Bande bei 515 mμ, gleichzeitig nimmt im Bereich von 475 mμ die Absorption ab. Die Lebensdauer der Absorptionsänderungen beträgt einige 10^{-2} sec.[2]

[1] H. T. Witt, Naturwissenschaften **3** (1955) 72.

[2] Bei Einschalten von Dauerlicht erfolgt der zeitliche Aufbau der Absorptionsbande bei 515 mμ in zwei Phasen. Zuerst nimmt die Absorption sehr schnell zu ($t < 4 \cdot 10^{-5}$ sec), anschließend erfolgt langsam in $\sim 10^{-2}$ bis 1 sec eine starke weitere Absorptionszunahme. Ähnliches gilt für die Absorptionsabnahme bei 475 mμ. — Wie uns inzwischen bekannt wurde, hat bereits L. N. M. Duysens, Science **120**, S. 353, an Chlorella bei Bestrahlung mit Dauerlicht statisch bei 478 mμ und 515 mμ Absorptionsänderungen gemessen. Diese relativ großen Absorptionsänderungen entsprechen wahrscheinlich dem oben genannten lang-

Die Abhängigkeit der Absorptionsänderung von Anregungsintensität und Temperatur zeigt, daß die Änderungen mit der Photosynthese zusammenhängen: mit steigender Lichtintensität tritt bei der Absorptionsänderung sowie bei der Photosynthese eine Sättigung auf; bei Temperaturen um 50° C finden keine Absorptionsänderungen mehr statt (bei diesen Temperaturen geht auch die Fähigkeit zur Photosynthese verloren). — Inzwischen wurden die Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von weiteren Parametern untersucht mit folgenden Ergebnissen:

1. Hemmt man bei der Photosynthese durch Zugabe von Blausäure die Reduktion von CO_2, so finden die Absorptionsänderungen weiterhin statt.

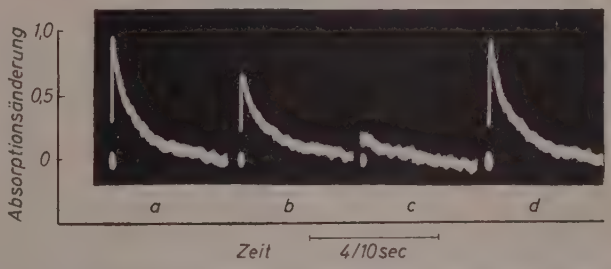


Abb. 1. Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von der Zeit bei Zusatz von einem oberflächenaktiven Stoff (Phenylurethan). Die Absorptionsmessung wurde an Chlorella bei 515 mμ nach Belichtung mit Blitzlicht ausgeführt. Die Absorptionsänderung von 0 nach 1 entspricht einer Absorptionszunahme. a) Ohne Phenylurethan. b) $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter Phenylurethan. c) Mit Phenylurethan gesättigt. d) Nach Auswaschen des Phenylurethans der Probe b.

2. Hemmt man durch Zugabe von Chinon die Reduktion von CO_2 und die Atmung, so finden auch hierbei die Absorptionsänderungen statt.

3. Isoliert man aus der pflanzlichen Zelle nur die das Chlorophyll enthaltenden Teilchen (Chloroplasten und Grana) und schwemmt diese in destilliertem Wasser auf, so erhält man an diesen Teilchen auch außerhalb der pflanzlichen Zelle die charakteristischen Absorptionsänderungen.

samen Prozeß. Alle hier beschriebenen durch Blitzlicht ($3 \cdot 10^{-5}$ sec) angeregten Absorptionsänderungen beziehen sich auf den schnellen Anfangsprozeß. Der Zusammenhang beider Prozesse wird demnächst beschrieben.

4. Belegt man die Zellen oder isolierten Grana mit oberflächenaktiven Stoffen (z. B. Urethane), so wird die Absorptionsänderung verkleinert. Der Vorgang ist reversibel: durch Auswaschen auf der Zentrifuge wird die ursprüngliche Absorptionsänderung wiederhergestellt (Abb. 1).
5. Die Lebensdauer der Absorptionsänderungen nimmt mit steigender Temperatur ab (Abb. 2). Zwischen 0 und 40° C ändert sich die Halbwertszeit von $\sim 10^{-1}$ sec bis $\sim 10^{-2}$ sec.[3]

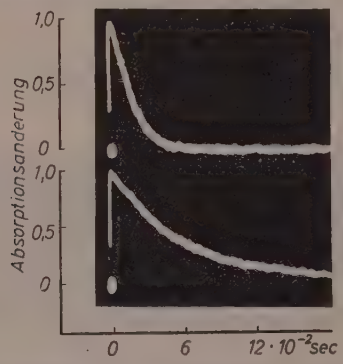


Abb. 2. Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von der Zeit bei 40° C (oberes Bild) und 20° C (unteres Bild). Die Absorptionsmessung wurde an Chlorella bei 515 mμ nach Belichtung mit Blitzlicht ausgeführt. Die Absorptionsänderung von 0 nach 1 entspricht einer Absorptionszunahme.

Unter der Annahme, daß die Absorptionsänderungen zum Primärprozeß gehören, sind diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit älteren Arbeiten, in denen man die Photosynthese durch Messung des freiwerdenden Sauerstoffs in Abhängigkeit von den in 1 bis 5 beschriebenen Parametern untersuchte:

Zu 1: Durch Blausäure werden Dunkelreaktionen gehemmt (u. a. die Einlagerung von CO_2), die nicht zum Primärprozeß gehören[4]. Blausäure darf also die Absorptionsänderung nicht stören.

Zu 2: Chinon hemmt die Reduktion von CO_2 und die Atmung[5], der Primärprozeß bleibt aber ungestört, da bei Belichtung an Stelle von

[3] Die Halbwertszeiten hängen von der Kulturvorbehandlung ab.

[4] O. Warburg, Biochem. Z. **100** (1919) 230; S. Ruben, M. D. Kamen und W. Z. Hassid, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 3443.

[5] K. A. Clendenning und H. C. Ehrmantraut, Arch. Biochem. **29** (1950) 387.

CO_2 Chinon quantitativ reduziert werden kann; dabei wird Sauerstoff frei[6]. Die Absorptionsänderung muß erhalten bleiben.

Zu 3: Außerhalb der pflanzlichen Zelle bleibt mit den Chloroplasten der Primärprozeß intakt, denn es können von belichteten Chloroplasten an Stelle von CO_2 verschiedene Substanzen unter Entwicklung von Sauerstoff reduziert werden (Hillsche Reaktion)[7].

Zu 4: Durch Zusatz von Urethan wird die Photosynthese stark gehemmt. Aus der Abhängigkeit der Hemmung von der Lichtintensität hat man indirekt geschlossen, daß Urethan speziell den Primärprozeß hemmt[8]. Danach muß durch Urethan die Absorptionsänderung verkleinert werden.

Zu 5: Die Abhängigkeit des freiwerdenden Sauerstoffs von intermittierender Belichtung mit verschiedenen Dunkelpausen zeigt, daß die Photosynthese eine ausgeprägte Reaktionsperiode enthält[9]. In Abhängigkeit von der Temperatur ergeben sich für diese Periode zwischen 0° und 25° C Werte von $4 \cdot 10^{-1}$ sec bis $3 \cdot 10^{-2}$ sec. Es ist möglich, daß diese Reaktionsperiode mit der Lebensdauer der Absorptionsänderung identisch ist.

Quantitative Untersuchungen sind im Gange. Ein ausführlicher Bericht folgt an anderer Stelle.

Für die Chlorellakulturen, die uns vom Botanischen Institut der Universität Marburg zur Verfügung gestellt wurden, möchte ich Herrn Prof. A. Pirson und Herrn Lorenz herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Research Corporation New York danke ich sehr für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn.

H. T. Witt.

[6] O. Warburg, Schwermetalle, S. 170. Saenger-Verlag, Berlin 1946.
[7] R. Hill, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **127** (1939) 192.
[8] O. Warburg, Biochem. Z. **103** (1920) 188.
[9] R. Emmerson und W. Arnold, J. gen. Physiol. **15** (1932) 391.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 124 — 125 (1955).

Vorläufige Mitteilung.

Polarographische Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Säuren.

(Eingegangen am 21. 3. 55.)

Die Dissoziationsgeschwindigkeit einer Säure kann dadurch gemessen werden, daß man deren Anion oder Kation durch eine sehr schnelle elektrochemische Reaktion entfernt und somit den Dissoziationsvorgang zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt macht. Der Strom ist also durch den Dissoziationsvorgang bestimmt. Die Geschwindigkeit der Reaktion kann durch Elektrolyse bei konstantem Strom oder Elektrolyse bei konstanter Spannung (z. B. Polarographie) verfolgt werden.

Es müssen also die H-Ionen sehr schnell an einer Elektrode abgeschieden werden. Feste Elektroden (*Pt*) sind wegen ihrer relativ undefinierten Oberfläche und wegen unübersichtlichen Adsorptionsvorgängen ungeeignet. Flüssige Elektroden (*Hg*) weisen eine hohe Wasserstoffüberspannung und somit eine langsame Entladungsgeschwindigkeit auf.

Die Entladungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs an Quecksilber kann aber durch folgenden Kunstgriff erhöht werden: es wird dem Elektrolyten ein leicht unter Wasserstoffaufnahme reduzierbarer Stoff zugesetzt. Als Beispiel werden die Meßergebnisse polarographischer Untersuchungen am System Säure-Azobenzol diskutiert. Das mathematische Problem der Berechnung polarographischer Ströme bei vorgelagerten Reaktionen ist von der Tschechischen Schule, insbesondere von Koutecky und Smuteck, gelöst worden.

Die Methode gibt Werte für die Dissoziationsgeschwindigkeit der Säuren, welche mit den auf ganz andersartige Weise erhaltenen Resultaten von Eigen und Weller gut vergleichbar sind.

Die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode werden diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Bedingung

$$\sqrt{\frac{k_1 K t_1}{[A^-]}} \leqslant 4$$

(k_1 Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante, K Dissoziationsgleichgewichtskonstante, t_1 Tropfzeit, $[A^-]$ Konzentration der Säureanionen) erfüllt sein muß, damit die Geschwindigkeitskonstante mit genügender Genauigkeit meßbar wird. Es ergeben sich interessante Folgerungen für die Polarographie organischer Stoffe in hohen pH-Bereichen, indem nämlich hier sehr leicht die Dissoziationsgeschwindigkeit der Puffersäuren den Strom begrenzen kann, was die häufig beobachteten Anomalien und Doppelstufen verursacht.

Louisiana State University, Baton Rouge, USA.

PAUL RÜETSCHI und WOLF VIELSTICH.

Buchbesprechung.

Ion Transport across Membranes. Incorporating papers presented at a Symposium held at the College of Physicians & Surgeons, Columbia University October 1953. H. T. Clarke, editor. D. Nachmansohn, associate editor. Academic Press Inc., New York 1954. 293 Seiten. Preis 7,50 $.

Ein Werk, das den heutigen Stand der Forschung in der Frage nach dem Mechanismus des Ionentransportes in biologischen Membranen einigermaßen erschöpfend darstellt, fehlt bisher. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Behandlung dieses Problemkreises von dem Forscher nicht nur ein detailliertes Wissen um die physiologischen und chemischen Vorgänge verlangt, sondern ihn darüber hinaus vor Aufgaben physikalisch-chemischer Natur stellt, deren Bewältigung nur mit Methoden der mathematischen Physik gelingt. Die größte Chance auf Erfolg bietet in einem solchen Fall die Zusammenarbeit von Fachvertretern der verschiedenen Arbeitsrichtungen. Es ist daher außerordentlich zu begrüßen, daß in einer Tagung auf der Columbia-Universität (2. und 3. Oktober 1953) der Versuch gemacht wurde, namhafte Biologen, Chemiker und Physiker zu einem Gedankenaustausch über dieses Zentralproblem der modernen Physiologie anzuregen.

Die Herausgabe des vorliegenden Bandes, das die Vorträge und Arbeiten zu diesem Symposium zusammenstellt, verdanken wir H. T. Clarke und D. Nachmansohn. Wenn es auch nicht die eingangs erwähnte Lücke auf dem Büchermarkt schließen will und kann, so vermittelt es doch einen lebhaften Eindruck von der Mannigfaltigkeit der Schwierigkeiten, die bei der Bearbeitung dieses Themas auftauchen. Es zeigt sehr eindrucksvoll die zum Teil gänzlich verschiedenen Blickrichtungen, unter denen die verschiedenen Fachvertreter das gleiche Fernziel anstreben.

Einem Teil der Vortragenden ist es in hervorragender Weise gelungen, die notwendige „einfache" Sprache zu finden, die zu einer Verständigung zwischen den Exponenten so weit auseinanderliegender Wissenschaftszweige erforderlich ist. Freilich enthält das Buch auch Arbeiten, die nur von dem Experten einer bestimmten Fachrichtung mit Nutzen gelesen werden können.

In einer Einleitung würdigt zunächst W. J. V. Osterhout die bahnbrechenden Arbeiten von Jacques Loeb, dessen Andenken dieser Band gewidmet ist. Es folgen eine Reihe von Arbeiten über biologische Membranen.

H. H. Ussing, Ionentransport durch biologische Membranen. Zunächst wird die Frage nach dem Aufbau biologischer Membranen und dem Transportmechanismus für verschiedene Ionenarten aufgeworfen. Der zweite Teil des Vortrages ist dem „aktiven Transport" gewidmet. Eindrucksvoll ist die elegante experimentelle Technik zur quantitativen Bestimmung der Ionenflüsse.

A. F. Huxley, Elektrische Vorgänge bei der Nervenleitung. In einer klaren, übersichtlichen Darstellung werden die heutigen Kenntnisse von der Funktion der Nervenmembran zusammengestellt und insbesondere die Rolle der Kalium- und Natrium-Permeabilität herausgearbeitet.

J. B. Wilson und D. Nachmansohn, Über die Entstehung bioelektrischer Potentiale. Die Bedeutung des Acetylcholins und der zugehörigen Esterase für die Membranpermeabilität bildet das Kernproblem dieser Arbeit. Es wird ein detailliertes Bild von den vermuteten Stoffwechselvorgängen in der Nervenzelle während des Reizvorganges entworfen.

S. L. Friess, J. J. Blum und M. F. Morales, Optische Messungen zur Wechselwirkung von Acetylcholinesterase und ihrem Substrat.

A. K. Parpart und J. F. Hoffmann, Ionenpermeabilität der roten Blutkörperchen.

G. H. Mudge, Elektrolyttransport in der Niere.

Der Schwerpunkt der folgenden, teils theoretischen, teils experimentellen Arbeiten liegt bereits etwas außerhalb der Biologie, wenngleich das Studium von „Modell-Membranen" auch für den Biologen wertvolle Aufschlüsse verspricht.

R. Parlin und H. Eyring, Membranpermeabilität und elektrisches Potential. Die Autoren entwickeln eine Relaxationstheorie für den Teilchenfluß durch dünne, ungeladene Membranen. Als Anwendungsbeispiel wird ein Carrier-Modell für aktiven Natriumtransport durchgerechnet. Es folgen etwas kühne Abschätzungen in dem Abschnitt „The Nonsteady State": Eine etwas ausführlichere Begründung der Ausgangsgleichung darf der Leser beanspruchen.

J. G. Kirkwood, Ionentransport durch biologische Membranen vom Standpunkt der irreversiblen Thermodynamik. Unter Ausnutzung der Symmetrierelationen werden integrale Überführungszahlen gewonnen. Diese hängen von der Membran und dem Außenmedium ab (übrigens auch von dem Membranpotential!). Die Behandlung des nichtstationären Falles wird auf Wechselströme kleiner Amplitude beschränkt.

G. Scatchard, Ionentransport durch geladene Membranen. Der Vortragende berichtet über elektrochemische Untersuchungen an Ionenaustauscher-Membranen.

K. Sollner, S. Dray, E. Grim und R. Neihof, Elektrochemische Studien an Modellmembranen. Die Autoren geben eine Übersicht über eine Reihe von Arbeiten an synthetischen (insbesondere sogenannten „permselektiven") Membranen. Stark betont wird die Bedeutung der „Heteroporosität" für Erscheinungen wie „anomale Osmose", Membranpotentiale usw.

T. Hill, Theorie der Proteinlösungen. Die statistische Theorie von McMillan und Mayer für flüssige Gemische mehrerer Komponenten wird auf Lösungen von Polyelektrolyten zugeschnitten. Die konzentrierte Schreibweise verlangt von dem Leser dieser wertvollen Arbeit viel Ausdauer, die der Autor vielleicht doch in der Durchrechnung eines konkreten Beispieles hätte belohnen sollen.

Das Buch schließt mit drei Arbeiten, die zu dem Problem der Membranpermeabilität nur noch lose Beziehung haben.

J. T. Edsall, Wechselwirkung von Proteinen und Ionen unter besonderer Berücksichtigung der Quecksilberderivate des Mercaptalbumins.

F. N. Gurd, Die Spezifität der Wechselwirkung von Metallen mit Protein.

P. Debye, Gleichgewicht und Sedimentation ungeladener Partikel in inhomogenen elektrischen Feldern. Diese — von der theoretischen wie experimentellen Seite — interessante Arbeit zeigt den Weg zu einer neuen Methode der Molekulargewichtsbestimmung von Polymeren.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Buch jedem an dem Thema Interessierten eine Fülle neuer Anregungen bieten wird. Mag auch die endgültige Klärung dieses Problemkreises in weiter Ferne liegen, so ist dieses Buch doch für jeden, der auf diesem Gebiet arbeitet, ein unentbehrlicher Beitrag.

Reinhard Schlögl, Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 129—147 (1955).

Zur Diffusion von Elektrolyten in Agargelen.

Von

V. Freise.

Mit 10 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 11. 1. 55.)

Es werden die Diffusionskoeffizienten verschiedener Elektrolyte (Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kaliumferrocyanid) in Agargelen gemessen. Dabei stellt sich heraus, daß bei solchen Untersuchungen die Kationenaustauschereigenschaften des Agargels berücksichtigt werden müssen. Streng genommen ist es nur dann sinnvoll, von einem Diffusionskoeffizienten eines Elektrolyts in Agar zu sprechen, wenn dessen Konzentration groß gegen die Festionenkonzentration des Gels ist. Aus diesem Sachverhalt heraus lassen sich einige in der Literatur gefundene Diskrepanzen verstehen.

Da die hier benutzte Methode wegen ihrer experimentellen Einfachheit und guten Genauigkeit allgemein zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Gelen geeignet erscheint, aber mathematisch ziemliche Anforderungen stellt, ist eine Tabelle zur einfachen mathematischen Auswertung der Meßergebnisse beigefügt.

Die Untersuchung von Diffusionsvorgängen in Gelen erfolgt im allgemeinen so, daß man das Gel mit einer wäßrigen Lösung der Bestimmungssubstanz in Berührung bringt und diese in das Gel hineindiffundieren läßt. Für die unmittelbare Messung stehen folgende Größen zur Verfügung.

1. Die Diffusionsmenge, d. h. die Menge an Substanz, die nach einer bestimmten Zeit durch die Grenzfläche hindurchdiffundiert ist. Es ist zweckmäßig, sie auf den Querschnitt 1 cm^2 zu beziehen.

2. Der Diffusionsweg, d. h. der Abstand zwischen der Grenzfläche und dem Ort, bis zu dem die diffundierende Substanz gerade noch erkennbar vorgedrungen ist. Liegt kein Farbstoff vor, so setzt man dem Gel in geringer Konzentration einen Indikator zu, der auf die Diffusionssubstanz entweder durch Farbreaktion oder durch Ausfällung anspricht.

3. Die örtliche Konzentrationsverteilung.

Die Bestimmung der Diffusionsmenge ist zur systematischen Untersuchung von Agargelen schon früh von VOIGTLÄNDER[1] verwendet worden. Das Prinzip seiner Anordnung bestand darin, daß er durch langsames Aus- und Nachströmenlassen von Lösung die wäßrige Phase kontinuierlich erneuerte und damit ihre Konzentration konstant hielt. Nach einer gewissen Zeit wurde die Gelphase durch starke Verdünnung verflüssigt und analysiert. FRIEDMANN und KRAEMER[2], die auch die Diffusionsmenge als primäre Meßgröße benutzten, gaben nur eine bestimmte Menge Lösung auf die Grenzfläche auf, rührten während des Versuches und bestimmten die Konzentrationsabnahme in der Lösung. Dies Verfahren, das mit einer erheblichen experimentellen Vereinfachung eine erhöhte Präzision mit sich bringt, wurde von FRIEDMANN[3] auf die Diffusion von Nichtelektrolyten in Agar angewandt.

Die Methode des Diffusionsweges findet man ebenfalls schon bei VOIGTLÄNDER (l. c.). Sie wurde weiter von BECHOLD und ZIEGLER[4] und schließlich zur systematischen Untersuchung von Elektrolytdiffusion in Agar von FÜRTH und BUBANOVIC[5] angewandt. In neuerer Zeit wurde das Verfahren von SALVINIEN[6] dahingehend abgeändert, daß er den Indikator nicht von vorherein zugab, sondern seine Gelatineplatten hinterher damit entwickelte.

Diese Variante leitet zu der dritten Meßgröße über, der örtlichen Konzentrationsverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt; denn die Entwicklung nach dem eigentlichen Versuch ermöglicht es, beliebige Mengen von Indikator zuzusetzen, so daß nicht nur der Diffusionsweg, sondern nephelometrisch die ganze Konzentrationsverteilung bestimmt werden kann. Die Methode, diesen Konzentrationsverlauf durch Zerschneiden des Agarblocks in dünne Scheibchen und anschließende Einzelanalyse zu bestimmen, wurde zuerst von BECHOLD und ZIEGLER[7] später von FRICKE[8] und kürzlich mit Hilfe radioaktiver Methoden von SALVINIEN, MARGAN und CORDIER[9] an Gelatine durchgeführt.

---

[1] F. VOIGTLÄNDER, Z. physik. Chem. **3** (1889) 316.
[2] L. FRIEDMANN und E. L. KRAEMER, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1295.
[3] L. FRIEDMANN, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1305.
[4] H. BECHHOLD und J. ZIEGLER, Z. physik. Chem. **56** (1906) 105.
[5] O. v. FÜRTH und F. BUBANOVIC, Biochem. Z. **90** (1919) 265; **92** (1919) 139.
[6] J. SALVINIEN, J. Chim. physique **48** (1951) 465.
[7] H. BECHHOLD und J. ZIEGLER, Ann. Physik (4) **20** (1906) 900.
[8] R. FRICKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **31** (1925) 430.
[9] J. SALVINIEN, R. MARIGAN und S. CORDIER, J. Chim. physique **48** (1951) 471; **51** (1954) 101.

Zur quantitativen Beschreibung von Diffusionsvorgängen werden im allgemeinen nicht die eben angeführten primären Meßgrößen sondern die durch die beiden Fickschen Gesetze definierten Diffusionskoeffizienten verwendet. Bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den primären Meßgrößen ist aber eine gewisse Vorsicht geboten. Dabei soll davon abgesehen werden, daß z. B. der mathematische Zusammenhang zwischen Diffussionsmenge und Diffusionskoeffizienten bei der Friedmann-Krämerschen Anordnung nicht ganz einfach ist und in einer eignen Arbeit von March und Weaver[10] vorher berechnet werden mußte. Aber auch wenn die mathematischen Schwierigkeiten behoben sind, so können doch in den funktionalen Zusammenhang zwischen den primären Meßgrößen und dem Diffusionskoeffizienten weitere Parameter eingehen, die zusätzlich berücksichtigt werden müssen, wenn der Diffusionskoeffizient einen physikalischen Sinn haben soll. Beim Diffusionsweg ist dies klar. Schon beim neutralen Farbstoff geht die Empfindlichkeit des Auges bzw. der Meßapparatur in die Meßgröße ein. Muß man einen ausfällenden Indikator anwenden, so treten Löslichkeits- und Übersättigungsprodukte hinzu. Der Diffusionsweg ist also überhaupt nicht gut definiert, und diese Gründe sind es wohl, die Fürth einen einfachen Zusammenhang zwischen Diffusionsweg und Diffusionskoeffizienten verneinen ließen und ihn bestimmten, nur Diffusionswege aufeinander zu beziehen. Demgegenüber erscheint die erste Methode, die Messung der Diffusionsmenge, einfacher und präziser, doch muß man beachten, daß sie die Kenntnis des Nernstschen Verteilungskoeffizienten zwischen Flüssigkeit und Gel voraussetzt. Die Methode, die örtliche Konzentrationsverteilung zu vermessen, scheint noch nicht systematisch verwendet worden zu sein. Obgleich sie das Übersehen physikalischer Parameter ziemlich ausschließt, ist sie vielleicht doch zu ungenau. In der Literatur[11] findet man meist, daß sich die Diffusion in Agar und Wasser nicht unterscheide. Schon Voigtländer und Fürth betonen aber, daß dies nicht immer zutrifft, sondern daß die Diffusion in Agar sowohl gleich langsamer wie auch schneller als in Wasser sein könne. Mit dem letzten Falle, der z. B. bei Kupfersalzen auftritt, beschäftigt sich Fürth ausführlich und deutet dies zunächst überraschende Phänomen als Folge verschiedener Hydratationszustände stark hydratisierter Ionen in Wasser und Agar. Er muß

[10] H. W. March und W. Weaver, Physic. Rev. **31** (1928) 1072.

[11] Zum Beispiel in den Lehrbüchern von H. Freundlich (Leipzig 1930) und B. Jirgensons und M. Straumanis (Berlin 1949).

aber zugeben, daß das ebenfalls stark hydratisierte Lithiumchlorid diesen Effekt nicht zeigt. Ein weiteres überraschendes Ergebnis war Voigtländers Beobachtung, daß der Diffusionskoeffizient von Schwefelsäure — nicht der Diffusionsweg — von der Agarkonzentration unabhängig sei. Dazu stehen aber die Untersuchungen Friedländers im Widerspruch, der bei seinen Messungen an Harnstoff und Glycerin erwartungsgemäß ein Absinken der Diffusionskoeffizienten mit steigender Agarkonzentration findet.

Eine genauere Betrachtung des Sachverhaltes ließ nun vermuten, daß die anscheinend einander widersprechenden Ergebnisse möglicherweise darauf zurückzuführen seien, daß die Autoren teilweise an Elektrolyten, teilweise an Nichtelektrolyten gemessen haben. Ein unterschiedliches Verhalten von Agar gegen beide Klassen von Substanzen ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil Agar als ein schwefelsäurehaltiges Polysacharid geringe, aber merkliche Ionenaustauschereigenschaften zeigt, worauf schon früh von Söllner[12] hingewiesen wurde. Es schien deshalb angebracht, die Friedmannschen Messungen mit etwas variierter experimenteller Anordnung an Elektrolyten durchzuführen und zu versuchen, die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Austauschereigenschaften des Agargels zu deuten.

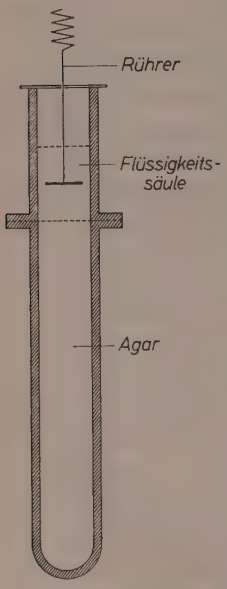


Abb. 1. Die Meßanordnung. Der untere Zylinder ist mit Agar gefüllt; im oberen befindet sich die Flüssigkeit, die mit einer schwingenden Metallplatte gerührt wird.

Das Prinzip der Messung bestand darin, daß eine Flüssigkeitssäule bestimmter Salzkonzentration c_0 auf eine Agarsäule aufgegeben wurde. Der Elektrolyt diffundierte dann unter Rühren in das Agar, das in der Diffusionsrichtung so bemessen war, daß es für die Rechnung als unendlich lang angenommen werden konnte. Nach der Versuchsdauer t wurde die Endkonzentration c_t in der Flüssigkeitssäule bestimmt.

Im einzelnen ist die Anordnung aus Abb. 1 zu ersehen. Zwei Glaszylinder von 2,4 cm Innendurchmesser, die am Ende einen Flansch von 1,3 cm Breite

[12] K. Söllner und A. Grollmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38 (1932) 274.

trugen, wurden durch eine Führung mit Innengewinde aneinandergebracht und fest verschraubt. Der kleinere Zylinder von 5,5 cm Höhe war oben offen, der andere, der 14,5 cm lang war, unten geschlossen. Die Zylinder waren sowohl am Flansch wie innen geschliffen, da Form und Querschnitt beider Zylinder einschließlich der Flanschenden — außer im Gebiet der schließenden Rundung — überall gleich sein mußten. Außerdem brachte das Schleifen den Vorteil mit sich, daß das Agargel an der Wand fest ansaß. Das Agar wurde in heißem Zustand in das unten geschlossene Gefäß gebracht. Nachdem es fest geworden war, ließ man es unter gut benetzter Oberfläche erkalten. Die Benetzung mit Wasser war erfahrungsgemäß notwendig, um gute Reproduzierbarkeit zu erreichen. Nach dem Erkalten wurde das überstehende Gel entlang des Flansches mit einem Rasiermesser abgeschnitten, der Flansch vorsichtig gefettet, der zweite Zylinder aufgesetzt und mit Hilfe der Führung fest angepreßt. Als Rührer diente eine kleine Platinplatte, die an einem Stück Platindraht in den oberen Zylinder eingeführt war und mit 50 Hz vibrierte. Nach Aufgeben der Flüssigkeit wurde der obere Rand gut gefettet und mit einem Plexiglasplättchen abgedeckt. Auch das enge Loch, in das der Platindraht eingeführt war, wurde mit Fett ausgefüllt, so daß jede Verdunstung verhindert wurde. Die ganze Apparatur stand senkrecht in einem Thermostaten. Als Flüssigkeitsmengen wurden erst 15, später 10 cm^3 gewählt. Die Analyse der Substanzen erfolgte nach Beendigung des Versuches bei Sulfat gravimetrisch (ohne besonders gute Genauigkeit), bei Kupferionen jodometrisch. Chlorid und Ferrocyanid wurden zuerst potentiometrisch mit Silbernitrat bzw. Cer(4)sulfat bestimmt, doch konnte diese bei Ferrocyanid unbequeme Methode später für beide Substanzen durch die von U. F. Franck[13] ausgearbeitete Polarisationstitration ersetzt werden. Auf besondere Vorbehandlung des Agar wurde zunächst verzichtet. Die Dialyse des Agarpulvers vor der Verwendung gab keine eindeutigen Resultate, da mit dem gequollenen Agarpulver nicht gut zu hantieren war. Als brauchbare Vorbehandlung bewährte sich schließlich folgendes: Man kochte das Agar zuerst normal, schnitt es nach dem Erkalten in Scheiben und wusch 24 Stunden lang mehrfach mit destilliertem Wasser aus. Dann wurden die Scheiben abgetrocknet, erneut geschmolzen und wie oben verwendet.

Zwischen dem Verhältnis von End- zu Anfangskonzentration $\frac{c_t}{c_0}$ und dem Diffusionskoeffizienten D besteht der Zusammenhang

$$\frac{Dt}{l^2} = f\left(\frac{c_t}{c_0}\right). \tag{1}$$

Dabei ist t die Versuchsdauer und l die Höhe der Flüssigkeitssäule über der Agargrenzfläche. Die Funktion $f\left(\frac{c_t}{c_0}\right)$ lag von R. Schlögl berechnet vor (siehe Abb. 2, Tab. 3 und mathematischer Anhang). Ein prinzipieller Nachteil der Methode ist, daß durch die Umrechnung des

[13] U. F. Franck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58 (1954) 348.

Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_t}{c_0}$ auf den Diffusionskoeffizienten D ein kleiner relativer Fehler von $\frac{c_t}{c_0}$ einen großen relativen Fehler für D ergibt. In Abb. 3 ist der Quotient beider Fehler $\frac{d \log D}{d \log c_t/c_0}$ gegen $\frac{Dt}{l^2}$ bzw. $\frac{c_t}{c_0}$ aufgetragen. Mathematische Überlegungen zeigen, daß das Verhältnis der beiden Relativfehler im Bereich $\frac{Dt}{l^2} = 1$ am günstigsten wird. Doch läßt sich das nicht ausnutzen, da dies Versuchszeiten von mindestens

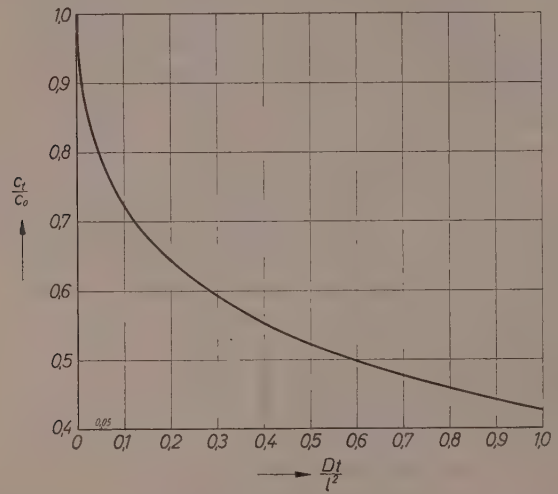


Abb. 2. Kurve zur Auswertung der Messung. Der Zusammenhang zwischen Konzentrationsverhältnis und Diffusionskoeffizient. Vgl. auch Tabelle 3.

einer Woche ergeben würde. Die Versuchszeit ist aber schon deshalb begrenzt, weil sonst Strukturänderungen des Agars in Betracht gezogen werden müßten. Es ließ sich aber eine Verbesserung durch Verkleinerung der Flüssigkeitshöhe erreichen. Durch Reduktion der aufgegebenen Flüssigkeit von 15 auf 10 cm³ konnte die Zeit bei gleicher Genauigkeit auf 44% reduziert werden. Der Quotient $d \log D/d \log \frac{c_t}{c_0}$ wurde auf diese Weise im Wertbereich 6 bis 10 gehalten. Eine weitere Verkleinerung der Flüssigkeitssäule war nicht ratsam, da von jeder Substanz sowohl die Anionen wie die Kationen bestimmt werden mußten. Jedesmal liefen mindestens drei Parallelversuche nebeneinander.

Die Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 20° C und mit 4% Agar durchgeführt, letzteres deshalb, da gemäß Literaturangaben, 4% Agar auch über längere Zeit hinweg weder quillt noch Synaerese zeigt.

Die ersten Messungen wurden mit 0,055 m Kupfersulfatlösungen vorgenommen. Zunächst wurde der Diffusionskoeffizient an diesen Lösungen bei verschiedenen Zeiten bestimmt. Das war als erstes experimentelles Kriterium für die Brauchbarkeit der Methode notwendig. Eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zeit hätte bewiesen, daß die Methode von vornherein nicht anwendbar gewesen wäre. Wie man aus Abb. 4 ersieht, ist die Konstanz des Diffusionskoeffizienten in einem Zeitraum von 20 bis 50 Stunden sehr gut erfüllt. Eine geringe Neigung vorher ist damit zu erklären, daß der integrale

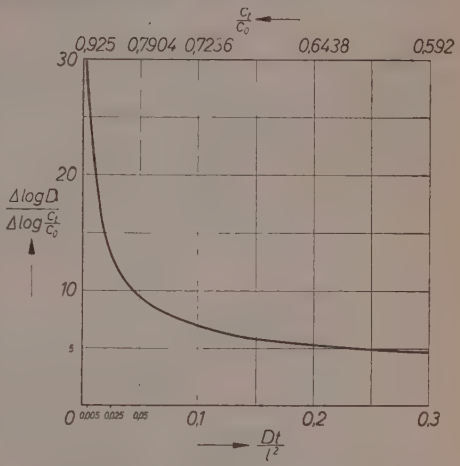


Abb. 3. Die Wirkung der Analysenfehler. Das Verhältnis der relativen Fehler von Diffusionskoeffizient und Konzentrationsverhältnis.

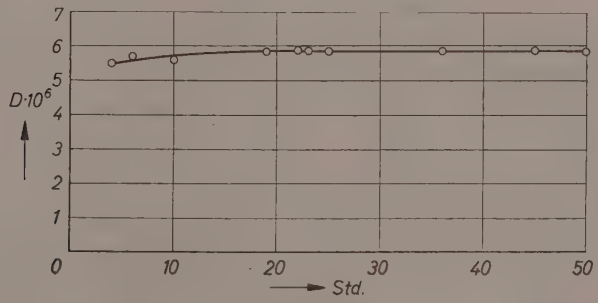


Abb. 4. Prüfung der Methode. Der Diffusionskoeffizient von 0,055 m Kupfersulfatlösung in 4% Agar in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

Diffusionskoeffizient, wenn er von der Anfangskonzentration abhängig ist, ebenfalls eine geringe Konzentrationsabhängigkeit gegen die End-

konzentration zeigen muß. Für die Messungen bei diesen kurzen Zeiten ist außerdem die schon erwähnte Ungenauigkeit zu berücksichtigen,

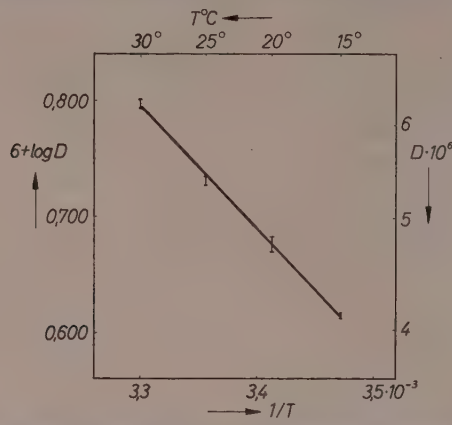


Abb. 5. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von 0,055 m Kupfersulfatlösung im Bereich von 15° bis 30° C.

die aus der mathematischen Methode folgt. Über die erreichbare Meßgenauigkeit unterrichtet Tab. 1. Außerdem wurde die Temperaturabhängigkeit dieses Diffusionskoeffizienten über einen Temperaturbereich von 15° bis 30° C bestimmt. Wie Abb. 5 zeigt, gehorcht die Temperaturabhängigkeit hinreichend gut dem üblichen Ansatz

$$D = D_\infty e^{-\frac{Q}{RT}}. \tag{2}$$

Aus der Neigung der Geraden berechnet sich die Aktivierungsenergie Q

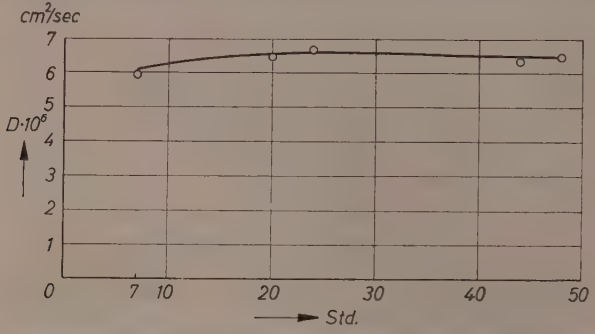


Abb. 6. Diffusionskoeffizient von 0,055 m Kaliumferrocyanid in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

zu 5 kcal. Die Messungen über die Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurden mit ebenfalls befriedigendem Ergebnis noch an 0,055 m Kaliumferrocyanid durchgeführt (Abb. 6).

Tabelle 1. Zur Genauigkeit der Methode: Ergebnisse vom 0,055 m $CuSO_4$ bei 22 Stunden Versuchsdauer mit den dazugehörigen Fehlern.

	Mittelwert	Mittlerer Fehler der Einzelmessung	Mittlerer Fehler des Mittels
Konzentrationsverhältnis $\frac{c}{c_0}$	0,8036	0,0004 — 0,05%	0,02 = 0,025%
Diffusionskoeffizient D	$5{,}83 \cdot 10^{-6}$	$0{,}02 \cdot 10^{-6}$ — 0,3%	0,008 = 0,15%

Soweit scheinen die Ergebnisse vernünftig. Wenn man aber den Diffusionskoeffizienten des Kupfersulfates aus Tab. 1 mit dem aus der Literatur entnommenen Werten für Wasser vergleicht (Abb. 7),

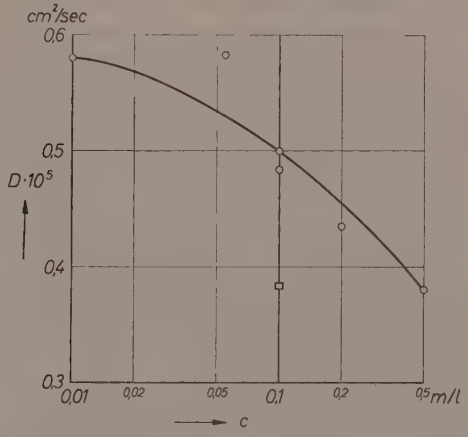


Abb. 7. Vergleich der aus „International Critical Tables" (5. Bd. 1929) entnommenen Diffusionskoeffizienten von Kupfersulfat mit dem an Agar gemessenen. Die ausgezogene Linie verbindet die Literaturwerte. Die Punkte außerhalb dieser Linie sind die Meßwerte in 4% Agar. Kreis: Kupferion bestimmt. Viereck: Sulfation bestimmt.

so stellt man fest, daß der Diffusionskoeffizient in Agar mit $5{,}83 \cdot 10^{-6}$ $cm^2\ sec^{-1}$ gegen den in Wasser mit $5{,}29 \cdot 10^{-6}$ um $0{,}54 \cdot 10^{-6}$ größer ist. Dies ist auffällig, da die Anschauung eher erwarten ließe,

daß die Beweglichkeit und damit auch der Diffusionskoeffizient des Salzes durch das Agar-Gerüst gehemmt werden müßte. Beim Kaliumferrocyanid ist es mit $6{,}44 \cdot 10^{-6}$ gegen $10{,}5 \cdot 10^{-6}$ (0,4 m bei 16°) tatsächlich der Fall. Am Kupfersulfat ist diese Erscheinung schon von Fürth (l. c.) beobachtet und, wie erwähnt, mit einem anderen Hydratationszustand des Kupferions gedeutet worden. Gegen diese Deutung spricht aber das Ergebnis, das wir an 0,1 und 0,2 m Kupfersulfat erhielten. Hier lagen die Diffusionskoeffizienten etwas unter den in Wasser gefundenen (Abb. 7). Ein Hinweis zur Lösung dieser Diskrepanzen ergab sich aber daraus, daß im letzten Fall neben den Kupferionen auch noch die Sulfationen gravimetrisch bestimmt wurden. Wie die Abb. 7. zeigt, lagen die aus der Sulfatanalyse errechneten Diffusionskoeffizienten tiefer, als die aus der Kupferanalyse. Doch waren die Sulfatanalysen naturgemäß zu ungenau, um endgültige Schlüsse ziehen zu können. Es lag aber die Deutung nahe, daß diese Diskrepanzen auf die bisher von uns nichtbeachteten Ionenaustauscher-Eigenschaften des Agargels zurückzuführen seien.

Um dies näher zu untersuchen, mußten einmal die Austauschereigenschaften des Agargels ermittelt werden. Zum anderen waren die Diffusionsmessungen an einem Salz durchzuführen, dessen Anionen und Kationen einer einfachen und genauen Bestimmungsmethode zugänglich waren. Als ein solches Salz empfahl sich das Kupferchlorid.

Wie Abb. 8 zeigt, wurden die Messungen an 0,01, 0,05, 0,1 und 0,2 m Kupferchlorid durchgeführt. Dabei wurde sowohl die Endkonzentration an Chlorionen wie an Kupferionen bestimmt und daraus formal die Diffusionskoeffizenten ausgerechnet. Wie man sieht weichen die Chlor- und die Kupferdiffusionskoeffizienten schon bei 0,1 m Lösung von einander ab. Während der Chlordiffusionskoeffizient von $0{,}77 \cdot 10^{-6}$ cm sec^{-1} bei 0,2 m Lösung auf $7{,}24 \cdot 10^{-6}$ bei 0,01 m Lösung sinkt, verdoppelt sich der von Kupfer, in dem er im gleichen Bereich von 7,89 auf $17{,}64 \cdot 10^{-6}$ steigt. Es folgt daraus, daß es unmöglich ist bei niedrigen Salzkonzentrationen von *einem* Diffusionskoeffizienten von Kupferchlorid in Agar zu sprechen.

Es mußte nun die Festionenkonzentration in Agar bestimmt werden. Potentialmessungen in verschieden konzentriertem Kaliumchlorid beiderseits eines Agarstopfens ergaben, wie zu erwarten, daß es sich um einen Kationenaustauscher handeln müsse. Zur quantitativen Bestimmung der Festionenkonzentration wurde eine bestimmte Menge Agar in Scheiben geschnitten, in 0,1 m Salzsäure mit Wasserstoffionen beladen, gut ausgewaschen und genügend oft mit Kaliumchlorid ausgetauscht. Alle Fraktionen an Kaliumchloridlösungen

wurden in einem 500-cm³-Meßkolben gesammelt und der p_H der aufgefüllten Lösung mit einer Glaselektrode bestimmt.

Wir bestimmten die Festionenkonzentration auf diese Weise wie Abb. 9 zeigt, der Vollständigkeit halber je dreimal für 2%, 3%, 4%, 5% und 6% Agar. Die Ergebnisse waren nicht gut reproduzierbar, doch

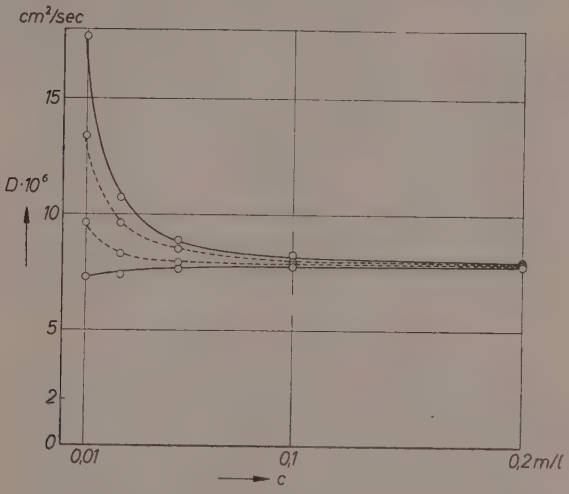


Abb. 8. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Kupferchlorid in 4% Agar von der Konzentration (ausgezogene Linien). Die gestrichelten Linien verbinden die gemäß dem Donnan-Gleichgewicht korrigierten Diffusionskoeffizienten. Bei den beiden oberen Kurven wurde das Konzentrationsverhältnis der Kupferionen, bei den beiden unteren, das der Chlorionen analytisch bestimmt.

ergab sich für 4%iges Agar ein Mittelwert von $(3 \pm 0{,}5 \cdot) 10^{-3}$ Mol/l. Daraus läßt sich in Verbindung mit den Ergebnissen der Abb. 9 schließen, daß es nur dann sinnvoll ist, von *einem* Diffusionskoeffizienten eines Salzes in Agar zu sprechen, wenn die Festionenkonzentration als hinreichend klein gegenüber der Salzkonzentration c_l bzw. c_0 angenommen werden kann. Als experimentelles Kriterium dafür, ob und wie weit dies der Fall ist, kann die Übereinstimmung des aus Anionen wie Kationen bestimmten Diffusionskoeffizienten gelten.

Es wurden weiterhin die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von 0,1 m Kupferchlorid gegen verschiedene Agarkonzentrationen bestimmt. Die Ergebnisse sind, wie man aus Abb. 10 entnimmt weder

befriedigend noch eindeutig. Wenn man in erster Näherung auf die Unabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Agar-Konzen-

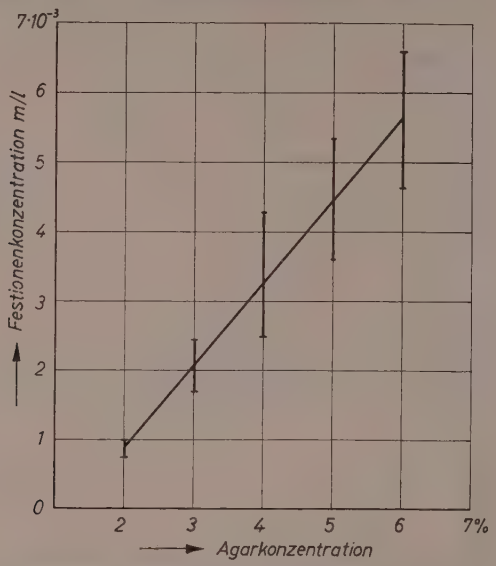


Abb. 9. Die Festionenkonzentration des Agargels in Abhängigkeit von der Agarkonzentration.

tration schließen will, so kann das als ein Gegeneinanderwirken der elektrischen und der sterischen Wirkung des Agargels gedeutet werden.

Die am Anfang erwähnten Diskrepanzen in der Literatur scheinen damit grundsätzlich geklärt zu sein. Agargel verhält sich einmal gegen Elektrolyte anders als gegen Nichtelektrolyte und gegen Anionen anders als gegen Kationen. In der zitierten Literatur ist nie erwähnt worden, daß bei einem Salz beide Ionensorten gleichzeitig bestimmt worden wären. Dies war bei den meisten Verfahren auch experimentell gar nicht

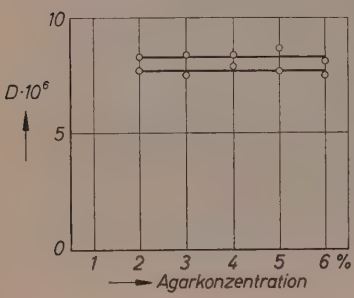


Abb. 10. Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von 0,1 m Kupferchlorid von der Agarkonzentration.
Obere Kurve: Kupferbestimmung; untere Kurve: Chlorbestimmung.

möglich. Es kann angenommen werden, daß jeweils das analytisch einfachere Ion bestimmt worden ist. So ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu erklären, warum FÜRTH dem Kupfersulfat einen höheren, dem Lithiumchlorid dagegen einen geringeren Diffusionskoeffizienten als in Wasser zuerkannte. Beim Lithiumchlorid ist wahrscheinlich das Chlor, also das Anion, beim Kupfersulfat dagegen das Kation der Bestimmung zugrunde gelegt worden.

Aus den bisherigen Ergebnissen geht hervor, daß der aus den Messungen berechnete Diffusionskoeffizient unter Umständen mehr formaler als physikalischer Natur ist. Es soll deshalb die Wirkung der Kationenaustauschereigenschaft des Agargels auf das eindiffundierende Salz noch etwas näher diskutiert werden, um zu sehen, in welche Richtung physikalische Korrekturen anzubringen wären. Wenn wir annehmen, daß unmittelbar an der Grenzfläche Agar-Wasser während des Versuches Gleichgewicht vorliegt, so gilt die DONNAN-Beziehung

$$c_+^{\frac{1}{z_+}} c_-^{\frac{1}{z_-}} = C_+^{\frac{1}{z_+}} C_-^{\frac{1}{z_-}}. \tag{3}$$

Dabei sind c_+, c_- die molaren Konzentrationen von Kation und Anion in der wäßrigen, C_+, C_- die in der Gelphase und z_+, z_- die Absolutwerte der zugehörigen Wertigkeiten. In der Wasserphase gilt wegen der Elektroneutralitätsbedingung

$$z_+ c_+ - z_- c_- = 0. \tag{4a}$$

In der Gelphase aus gleichen Gründen

$$z_+ C_+ - z_- C_- = X \tag{4b}$$

wobei X die Konzentration der in unserem Falle negativen Festionen bedeutet. Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen läßt sich beispielsweise c_- und C_- eliminieren und man erhält

$$c_+^{\frac{1}{z_+}+\frac{1}{z_-}} = C_+^{\frac{1}{z_+}} \left(C_+ - \frac{X}{z_+}\right)^{\frac{1}{z_-}}. \tag{5}$$

Diese Gleichung kann man nach C_+ streng nur bei $z_+ = z_-$, d. h. bei gleicher Wertigkeit beider Ionen lösen. Läßt sich aber die Festionenkonzentration X als klein gegen C_+ ansehen, so ergibt die erste Näherung

$$C_+ = c_+ + \frac{X}{z_+ + z_-} \qquad C_- = c_- - \frac{X}{z_+ + z_-}. \tag{6}$$

Das bedeutet, daß die Konzentration in Agar an der Phasengrenze für die Kationen etwas höher, für die Anionen etwas nierdiger ist als in der

angrenzenden Lösung. Wie im mathematischen Anhang gezeigt wird, ist zur Berücksichtigung dieses Donnan-Effektes unter den angegebenen Bedingungen lediglich nötig, in der Berechnung des Diffusionskoeffizienten an Stelle der gemessenen Anfangs- und Endkonzentrationen c_0 und c_t die nach Gl. (6) korrigierten zu verwenden. Auf diese Weise sind die in den Abbildungen angegebenen „korrigierten Diffusionskoeffizienten" berechnet worden. Man ersieht aus Abb. 5, daß man so gemeinsame Diffusionskoeffizienten bis zu 0,1 m Kupferchloridlösung definieren kann. Bei niedrigeren Konzentrationen versagt diese Näherung naturgemäß.

Neben diesem Donnan-Effekt ist noch ein weiterer Punkt zu berücksichtigen. Bei der Elektrolytdiffusion in Wasser setzt sich der Diffusionskoeffizient des Salzes aus den Einzelbeweglichkeiten der Ionen zusammen. Die Bewegung beider Ionenarten erfolgt gleich schnell, da beide durch die Elektroneutralitätsbedingungen Gl. (4a) gekoppelt sind. Im Agar sind zusätzlich Kaliumionen vorhanden, die die Festionen neutralisieren. Aus diesem Grunde tritt für das eintretende Salz eine gewisse Entkoppelung der beiden Ionensorten ein. Eine genauere Berücksichtigung dieser Vorgänge wäre mathematisch sehr mühsam und wegen der Vernachlässigung des nichtidealen Verhaltens auch nicht lohnend. Qualitativ wird die Wirkung dahin gehen, daß sich der (formale) Diffusionskoeffizient des Kations erhöht, wenn die Beweglichkeit des Anions kleiner ist als die des Kaliumions. In diesem Falle ist zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität eine äquivalente gleichgerichtete Diffusion des Anions nicht notwendig, sondern sie kann teilweise auch durch eine Gegendiffusion des leichter beweglichen Kaliumions gewahrt werden. Damit sind die wesentlichen Gründe, die bei der Elektrolytdiffusion in Agar bei niedrigen Konzentrationen zu Schwierigkeiten führen können, anschaulich erklärt.

Während die mathematischen Korrekturen zur Definition eines physikalisch sinnvollen Diffusionskoeffizienten bestenfalls halbquantitativer Natur sind, ist es leicht möglich, sowohl den Donnan- wie den Entkoppelungseffekt experimentell auszuschalten. Dies geschieht dadurch, daß man das Gel vor dem Versuch mit Kupferionen belädt, d. h. die zur Neutralisation der Festionen ursprünglich vorhandenen Kaliumionen durch Kupferionen ersetzt. Dadurch ist einmal die strenge Koppelung wieder hergestellt, da mit jedem in das Gel zusätzlich eingetretene Kation eine äquivalente Menge an Anionen eintreten muß. Auch die Wirkung des Donnan-Effektes fällt weg. Zwar bleibt die

Konzentrationsdifferenz zwischen Anion und Kation bestehen, aber sie ist an jedem Punkt im Gel die gleiche und der Konzentrations-

Tabelle 2. Vergleich der Diffusionskoeffizienten am m/20 $CuCl_2$ bei normalem und Kupferionen beladenem Agar.

Normal	*Cu* beladen
$D_{Cu^{++}}$ $8{,}97 \cdot 10^{-6}$	$7{,}24 \cdot 10^{-6}$
D_{Cl^-} $7{,}68 \cdot 10^{-6}$	$7{,}47 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3. Tabelle zur Auswertung der Meßergebnisse.

$c_0 = c\ (x = 0,\ t = 0);\ c_t = c\ (x = 0,\ t)$

Dt/l^2	c/c_0	Dt/l^2	c/c_0	Dt/l^2	c/c_0
$0{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,9753	$3{,}50 \cdot 10^{-2}$	0,8195	0,250	0,6157
$0{,}75 \cdot 10^{-3}$	0,9698	$3{,}75 \cdot 10^{-2}$	0,8142	0,275	0,6034
$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,9653	$4{,}00 \cdot 10^{-2}$	0,8090	0,300	0,5920
$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,9613	$4{,}25 \cdot 10^{-2}$	0,8041	0,325	0,5815
$1{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,9578	$4{,}50 \cdot 10^{-2}$	0,7993	0,350	0,5716
$1{,}75 \cdot 10^{-3}$	0,9545	$4{,}75 \cdot 10^{-2}$	0,7948	0,375	0,5623
$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,9515			0,400	0,5536
$2{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,9486	0,050	0,7904	0,425	0,5454
$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,9460	0,055	0,7820	0,450	0,5376
$2{,}75 \cdot 10^{-3}$	0,9435	0,060	0,7741	0,475	0,5302
$3{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,9411	0,065	0,7667	0,500	0,5231
$3{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,9388	0,070	0,7596	0,525	0,5165
$3{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,9366	0,075	0,7529	0,550	0,5101
$3{,}75 \cdot 10^{-3}$	0,9345	0,080	0,7466	0,575	0,5039
$4{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,9325	0,085	0,7404	0,600	0,4980
$4{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,9305	0,090	0,7346	0,625	0,4923
$4{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,9286	0,095	0,7290	0,650	0,4869
$4{,}75 \cdot 10^{-3}$	0,9267	0,100	0,7236	0,675	0,4817
		0,105	0,7184	0,700	0,4767
$0{,}50 \cdot 10^{-2}$	0,9250	0,110	0,7133	0,725	0,4718
$0{,}75 \cdot 10^{-2}$	0,9093	0,115	0,7085	0,750	0,4673
$1{,}00 \cdot 10^{-2}$	0,8965	0,120	0,7038	0,775	0,4629
$1{,}25 \cdot 10^{-2}$	0,8854	0,125	0,6992	0,800	0,4585
$1{,}50 \cdot 10^{-2}$	0,8755	0,130	0,6948	0,825	0,4540
$1{,}75 \cdot 10^{-2}$	0,8666	0,135	0,6905	0,850	0,4498
$2{,}00 \cdot 10^{-2}$	0,8585	0,140	0,6864	0,875	0,4459
$2{,}25 \cdot 10^{-2}$	0,8509	0,145	0,6823	0,900	0,4420
$2{,}50 \cdot 10^{-2}$	0,8439	0,150	0,6784	0,925	0,4383
$2{,}75 \cdot 10^{-2}$	0,8373	0,175	0,6601	0,950	0,4346
$3{,}00 \cdot 10^{-2}$	0,8311	0,200	0,6438	0,975	0,4311
$3{,}25 \cdot 10^{-2}$	0,8251	0,225	0,6261	1,000	0,4276

gradient beider Ionenarten ist deshalb ebenfalls gleich. Es müßten sich also unter diesen Bedingungen gleiche Diffusionskoeffizienten für Anionen und Kationen ergeben. Wie man an den Versuchen mit m/20 $CuCl_2$ sieht (Tab. 2) ist dies nicht ganz der Fall. Jedoch liegen die beiden Werte gegenüber den mit normalem Agar gemessenen hinreichend gut zusammen, ohne daß theoretische Korrekturen angebracht werden müssen. Hierdurch zeigt sich eine allgemeine Möglichkeit, in entsprechender Weise an anderen Elektrolyten und anderen Ionenaustauschern physikalisch sinnvolle Diffusionskoeffizienten von Salzen zu messen.

Mathematischer Anhang.

Aufstellung und Lösung der Integralgleichung für das betrachtete Diffusionsproblem[14].

Der physikalische Sachverhalt kann folgendermaßen beschrieben werden. Ein in x-Richtung erstrecktes, unendliches Rohr ist für positive Werte von x mit Agar gefüllt. An der Stelle $x = 0$ grenzt an das Agar ein endliches Volumen einer Lösung, die an dem Zeitpunkt $t = 0$ mit dem Agar in Kontakt gebracht wird. Während der jetzt eintretenden Diffusion des gelösten Stoffes in das angrenzende Agar wird die Konzentration der Lösung stetig mit der Zeit abnehmen. Durch intensive Rührung wird dafür gesorgt, daß innerhalb der aufgebrachten Flüssigkeit kein örtliches Konzentrationsgefälle auftritt. Erfüllt die Lösung das Rohr in einer Schichtdicke l (also innerhalb $-l \leqq x \leqq 0$), so läßt sich das Diffusionsproblem mathematisch folgendermassen formulieren.

Gesucht wird eine Lösung $c = c(x, t)$ der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t), \tag{7}$$

die den Randbedingungen genügt

$$c(x = 0, t) = c(x = 0, t = 0) - \frac{1}{l} \int_0^{\infty} c(x, t)\, dx. \tag{8}$$

Dabei ist $c(x = 0, t = 0) = c_0$ die Ausgangskonzentration der Lösung. Gl. (8) besagt nichts anderes, als daß die jeweilige Konzentration

[14] Die hier dargestellten Rechnungen wurden für diese Arbeit von R. Schlögl durchgeführt. Die mathematische Methode ist etwas anders als die von March und Weaver (l. c.), da die Länge der Agarsäule bei uns unendlich, bei ihnen aber gleich der Höhe der Flüssigkeitssäule 1 ist.

$c(0, t) = c_l$ in der Außenlösung sich aus der Ausgangskonzentration c_0 ergibt, wenn man die Salzmenge in Rechnung setzt, die in das Agar hineindiffundiert ist. Führen wir dimensionslose Größen ein:

$$\mathfrak{c} = \frac{c}{c_0}, \qquad \xi = \frac{x}{l}, \qquad \tau = \frac{Dt}{l^2},$$

so schreiben sich obige Gleichungen

$$\frac{\partial \mathfrak{c}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \mathfrak{c}}{\partial \xi^2}. \tag{9}$$

Eine Lösung des Diffusionsproblems bei gegebener Randfunktion

$$\mathfrak{c} = \mathfrak{c}(0, \tau)$$

ist gegeben durch[15]

$$\mathfrak{c}(\xi, \tau) = \frac{\xi}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \mathfrak{c}(0, \vartheta)\, e^{-\frac{\xi^2}{4(\tau-\vartheta)}} (\tau - \vartheta)^{-\frac{3}{2}}\, d\vartheta,$$

wie man durch Einsetzen verifiziert. Setzen wir dies in Gl. (9) ein, so folgt

$$1 - \mathfrak{c}(0, \tau) = \int_0^\infty \frac{\xi\, d\xi}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathfrak{c}(0, \vartheta)\, e^{-\frac{\xi^2}{4(\tau-\vartheta)}} (\tau - \vartheta)^{-\frac{3}{2}}\, d\vartheta$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \mathfrak{c}(0, \vartheta)\, (\tau - \vartheta)^{-\frac{1}{2}}\, d\vartheta \int_0^\infty e^{-l} dz. \tag{10}$$

Die Integralgleichung für die unbekannte Randfunktion $\mathfrak{c}(0, \tau)$ lautet also

$$1 - \mathfrak{c}(0, \tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\mathfrak{c}(0, \vartheta)}{\sqrt{\tau - \vartheta}}\, d\vartheta.$$

Man erhält eine Lösung von Gl. (10) durch den Ansatz $\mathfrak{c}(0,\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \tau^{n/2}$.

Wegen

$$\int_0^1 \frac{y^{(n+1)} dy}{\sqrt{1-y^2}} = \begin{cases} \dfrac{(n/2)!\, 2^{n/2}}{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (n+1)} & \text{für gerade } n \\ \dfrac{\pi\, 1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots n}{\left(\dfrac{n+1}{2}\right)!\, 2^{n+1/2}} & \text{für ungerade } n \end{cases}$$

[15] Vgl. zum Beispiel Frank-Mises, Differentialgleichungen und Integralgleichungen der Physik, Bd. 2. Braunschweig 1930.

folgt

$$1 - \sum_{n=0}^{\infty} a_n \tau^{n/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \int_0^{\tau} \frac{\vartheta^{n/2}\, d\vartheta}{\sqrt{\tau - \vartheta}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \tau^{\frac{n+1}{2}} \int_0^1 \frac{y^{n+1}\, dy}{\sqrt{1-y^2}}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{n=0,2,\ldots}^{\infty} a_n \cdot \tau^{\frac{n+1}{2}} \cdot \frac{(n/2)!\, 2^{n/2}}{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (n+1)}$$

$$+ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1,3,\ldots}^{\infty} a_n \tau^{\frac{n+1}{2}} \cdot \frac{\pi \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots n}{\left(\frac{n+1}{2}\right)!\, 2^{(n+3)/2}}.$$

Koeffizientenvergleich ergibt einerseits $a_0 = 1$, andererseits eine rekursive Verknüpfung von a_n und a_{n+1}. Schließlich erhält man

$$\mathfrak{c}(0,\tau) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\tau)^n}{1 \cdot 3 \ldots (2n+1)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!}$$

$$= e^{\tau} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} \left(1 + \frac{2\tau}{1 \cdot 3} + \frac{4\tau^2}{1 \cdot 3 \cdot 5} + \cdots\right). \tag{11}$$

Diese Entwicklung ist für $\tau \leqq 1$ brauchbar und in Tab. 3 nach Gl. (5) berechnet. Die vierte Dezimale hinter dem Komma ist unsicher. Für $\tau > 1$ läßt sich das Verfahren prinzipiell mit dem Ansatz $\mathfrak{c}(0,\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \tau^{-n/2}$ wiederholen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Werte $\tau > 1$ bei weitem nicht erreicht werden. Aus Gl. (11) erhält man durch Ersatz der dimensionslosen Größen durch die physikalischen Größen D, t und 1 die Funktion f von Gl. (1).

Angewandt auf unser Problem gilt diese Überlegung für den Fall, daß an der Grenzfläche Wasser-Agar kein Konzentrationssprung auftritt. Liegt eine solche Unstetigkeit vor, so muß bedacht werden, daß sich in Gl. (8) die Konzentrationen $c(x = 0, t)$ und $c(x = 0, t = 0)$ auf die Wasserphase, die Konzentrationsfunktion unter dem Integral dagegen auf die Gelphase bezieht. Wenn wir wie früher die Konzentration in der Gelphase mit C bezeichnen, so wird unter diesen Bedingungen aus Gl. (8)

$$c(x = 0, t = 0) - c(x = 0, t) = \frac{1}{l} \int_0^{\infty} C\, dx. \tag{8a}$$

Drückt man nun die Werte c auf der linken Seite nach Gl. (6) durch die Werte C aus, so fällt das Zusatzglied $X/(z_+ + z_-)$ heraus. Wir erhalten damit eine Gleichung, die mathematisch mit Gl. (8) völlig äquivalent ist, bei der lediglich c durch C ersetzt ist.

An Stelle von Gl. (1) tritt damit

$$\frac{Dt}{l^2} = f\left(\frac{C_t}{C_0}\right). \tag{1a}$$

Für die Auswertung muß also nur die analytisch bestimmte Konzentration c durch die nach Gl. (6) bestimmbare Gleichgewichtskonzentration $C(x = 0, t)$ ersetzt werden.

Dieser einfache Weg, c in Gl. (1) durch C zu ersetzen, gilt selbstverständlich nur unter den für Gl. (6) gemachten Voraussetzungen. Im allgemeinen muß man immer auf Gl. (8a) zurückgehen und die Beziehungen zwischen der Konzentration im Wasser und im Gel aus der Physik des Systems herleiten. Gilt z. B. zwischen beiden Phasen der Nernstsche Verteilungssatz

$$\frac{C}{c} = k \tag{12}$$

(k = Nernstscher Verteilungskoeffizient), so wird man sich ebenfalls auf die Konzentration C_0 in der Gelphase beziehen, aber außerdem an Stelle der Flüssigkeitssäule l eine reduzierte Länge $l' = l/k$ verwenden müssen.

Herrn R. Schlögl möchte ich auch an dieser Stelle für die Lösung der mathematischen Probleme herzlich danken.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 148—156 (1955).

Über den magnetokatalytischen Effekt II[1].

Von

Georg-Maria Schwab und Herbert Goetzeler[2].

Mit 6 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 27. 1. 1955).

In einer dynamischen Apparatur mit Wärmeleitfähigkeitszellen werden die Reaktionen von Wasserstoff mit Sauerstoff, Distickstoffmonoxyd und Äthylen an drei metallischen Katalysatoren beiderseits und innerhalb ihres Curie-Intervalls untersucht. Verschiedenheiten der Aktivierungsenergie im ferro- und paramagnetischen Gebiet lassen sich nicht feststellen, dagegen häufig eine Anomalie der Reaktionsgeschwindigkeit während der magnetischen Umwandlung. Beim Zerfall von Distickstoffmonoxyd an $CuFe_2O_4$ und $PbFe_2O_4$ bleibt auch dieser Effekt aus, was auf das hier negative Vorzeichen der Anomalie der thermischen Ausdehnung zurückgeführt wird. Die Befunde werden im Zusammenhang mit neuerer Literatur diskutiert.

Einleitung.

In der ersten Mitteilung[1] wurde von den Verfassern ausgeführt, daß es bei der Beurteilung des Einflusses der magnetischen Umwandlung im Curie-Gebiet auf die katalytische Wirksamkeit von Ferromagnetika notwendig ist, zwei verschiedene Effekte auseinanderzuhalten. Eine starke Anomalie im Umwandlungsgebiet (Hedvall-Effekt I. Art) konnte nachgewiesen werden, eine Verschiedenheit der Aktivierungsenergie unterhalb und oberhalb des Curie-Punktes (Hedvall-Effekt II. Art) jedoch nicht. Zur Festigung und Vertiefung dieses Ergebnisses wurden weitere Versuche in dieser Richtung angestellt.

Es wurden drei Gasreaktionen durchgeführt, und zwar sind dies:

1. Die Knallgasreaktion

$$\tfrac{1}{2}\, O_2 + H_2 = H_2O,$$

[1] I. Mitt.: G.-M. Schwab und H. Goetzeler, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 1.

[2] H. Goetzeler, Dissertation. Universität München 1954.

2. Die Reduktion von Stickoxydul

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O,$$

3. Die Äthylenhydrierung

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6.$$

Diese drei Reaktionen wurden in einer neuen Strömungsapparatur, die die starken Änderungen der Wärmeleitfähigkeit bei diesen Wasserstoff verbrauchenden Reaktionen ausnützt, bei steigender und fallender Temperatur unter fast stetigem Durchlaufen des CURIE-Gebietes untersucht.

Versuchsmethode.

1. Katalysatoren. Die verwendeten Katalysatoren wurden bereits im ersten Bericht[1] ausführlich beschrieben. Es waren dies (CURIE-Temperaturen in Grad Celsius in Klammern dahinter gesetzt):

1. *Ni* (348)
2. *NiCr* (244)
3. *NiCu* (242).

2. Substrate. Die Gase wurden aus Stahlflaschen entnommen und besaßen nach Angaben der Herstellerfirmen einen hohen Reinheitsgrad mit Ausnahme des Äthylens, das 5% Verunreinigung enthielt. Die Verunreinigungen jedoch, die teilweise aus den Reaktionsprodukten selbst bestanden, störten nicht, da sie den Katalysator nicht sichtbar vergifteten und da nicht zu erwarten war, was auch experimentell bestätigt wurde, daß sie einen Einfluß auf die zu untersuchende magnetokatalytische Anomalie ausüben würden. Somit dürfte sich eine Reinigung durch Destillation erübrigen.

Keine der drei Reaktionen verläuft nach nullter Ordnung, weshalb aus ihrem Temperaturkoeffizienten nicht die wahre Aktivierungsenergie (A. E.), sondern nur die scheinbare abgelesen werden kann, die aber mit der wahren in einem einfachen linearen Zusammenhang steht[3].

Wichtig ist noch, daß die Gaszusammensetzungen außerhalb der Explosionsgrenzen liegen mußten[4]. Außerdem wurde darauf geachtet, daß immer ein erheblicher Überschuß an reduzierendem Gas vorhanden war, so daß der Katalysator stets in metallischer Form vorlag.

[3] G.-M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 166. Berlin 1931.

[4] Zum Beispiel LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., III. Erg.-Bd., 3, 2941. Berlin 1936.

3. Apparatur. Es wurde eine Strömungsapparatur entwickelt, die in Abb. 1 gezeigt wird. Von einem Zuleitungsrohr A aus wird der Glasgasometer B gefüllt, an dessen Eingang sich eine Kupfergaze, die eine eventuelle Zündflamme sofort zum Erlöschen bringen soll, befindet. Da die Gase mit Ausnahme von Wasserstoff eine ziemlich hohe Wasserlöslichkeit haben, wurde als Füllflüssigkeit, die ein Druckgefälle in der

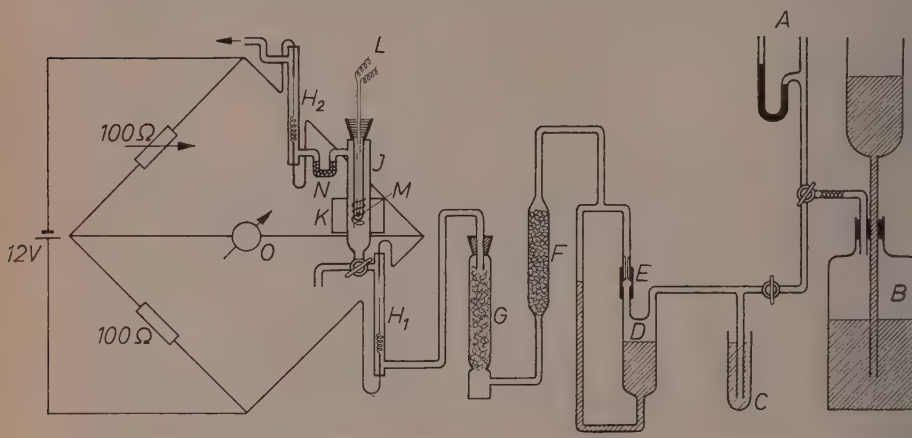


Abb. 1. Strömungsapparatur zur Verfolgung des Umsatzes durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen.

Apparatur erzeugt, eine 4-molare Kochsalzlösung verwendet, in der die Löslichkeit um fast eine Zehnerpotenz herabgesetzt ist. Das Gas strömt an einem Manostaten C, der den Überdruck entweichen läßt und damit die Gasgeschwindigkeit konstant hält, vorbei und tritt in den Strömungsmesser D mit der Bremskapillare E ein. Über einen Vortrockner F mit $CaCl_2$, einen Trockenturm G mit P_2O_5 und die erste Wärmeleitfähigkeitszelle H_1 gelangt das Gasgemisch in das Reaktionsgefäß I. Dieses wird von außen durch den Ofen K geheizt und die Temperatur mit dem Thermoelement L gemessen. Der Katalysator M liegt in Drahtform vor. Zur Absorption des bei den Reaktionen 1 und 2 entstehenden Wassers wurde ein U-Röhrchen N mit Körnern aus $Mg(ClO_4)_2$ verwendet, welche im Gegensatz zu P_2O_5 den Vorteil bieten, längere Zeit das Röhrchen nicht zu verstopfen. Schließlich erreicht das Gemisch die zweite Wärmeleitfähigkeitszelle H_2 und verläßt dann die Apparatur.

Die Wärmeleitfähigkeitszellen bestehen aus je einem Kupferrohr von 10 mm ⌀, in dem ein 10 cm langer Platindraht von 0,03 mm ⌀ gespannt ist. Die beiden Zellen sind Teile einer WHEATSTONEschen Brückenschaltung. Durch die an die Brücke gelegte Spannung von 12 Volt werden die Platindrähte auf etwa 100° erhitzt. Die beiden Zellen werden mit einer Thermostatenflüssigkeit, die die Temperatur auf einige 0,01° konstant hält, umspült. Sie sind gleichartig gebaut und angeordnet und damit äußeren Einflüssen gleichmäßig ausgesetzt.

Vor dem Beginn der Reaktion, solange also die Gaszusammensetzung vor und hinter dem Katalysator die gleiche ist, ist die Brücke abgeglichen, und der Brückenstrom, der mit einem empfindlichen Galvanometer gemessen wird, verschwindet. Dann wird der Katalysator erwärmt, und mit beginnender Reaktion ändert sich die Zusammensetzung des Gases in H_2. Diese ist nun bei Konzentrationsänderungen bis zu 20% etwa eine lineare Funktion der Wärmeleitfähigkeit und diese wiederum eine solche des Widerstandes der Zelle[5].

Der Brückenstrom i_0 ist nun, solange die Widerstandsänderungen klein sind, ein direktes Maß für diese[6]. Daß dies erfüllt ist, wurde durch Vergleichsversuche sichergestellt.

So ergibt sich aus dem Brückenstrom i_0 sofort die Änderung der Gaszusammensetzung oder, was im strömenden System dasselbe ist, die Reaktionsgeschwindigkeit v.

$$v = \gamma \cdot i_0 = v_0 \cdot e^{-q_s/RT},$$

wo γ der Proportionalitätsfaktor ist, oder

$$\ln i_0 = \ln v_0/\gamma - q_s/RT.$$

Aus der Neigung der Geraden im $\ln i_0 - 1/T$-Diagramm ist dann die scheinbare A. E. abzulesen. Sämtliche Proportionalitätsfaktoren gehen nur in den „Häufigkeitsfaktor" ein, der dem Abschnitt auf der $\ln i_0$-Achse entspricht.

Die Gasgeschwindigkeit wurde auf 20 cm³ Gasgemisch pro Minute eingestellt, da gerade hier weder Abkühlung noch Erwärmung des Platindrahtes auftritt[7].

So kann man auch mit dieser Apparatur in fast stetiger Messung das CURIE-Intervall aufwärts oder abwärts durchschreiten.

[5] A. EUCKEN und M. JAKOB, Der Chemieingenieur II, 4, S. 83 und 85. Leipzig 1933.

[6] F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Bd. 2, S. 47. Leipzig 1944.

[7] Siehe Anm. 5, S. 89.

Die Knallgasreaktion wurde mit einer etwas weniger empfindlichen Leitfähigkeitszelle aus Glas untersucht, die sich aber prinzipiell nicht von der eben beschriebenen Anordnung unterscheidet. Die geringere Empfindlichkeit wurde durch die gerade bei dieser Reaktion besonders große Änderung der Wärmeleitfähigkeit wieder ausgeglichen. Für die anderen Reaktionen jedoch war die Glaszelle zu unempfindlich.

Ergebnisse.

Kennzeichnende Meßkurven sind in den Abb. 2 bis 6 wiedergegeben. Auf der Ordinate ist $\log v$ aufgetragen; der Brückenstrom i_0 wurde

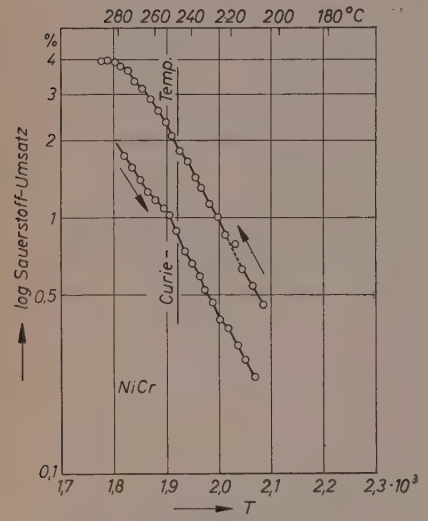


Abb. 2. Knallgasreaktion an einer *Ni-Cr*-Legierung.

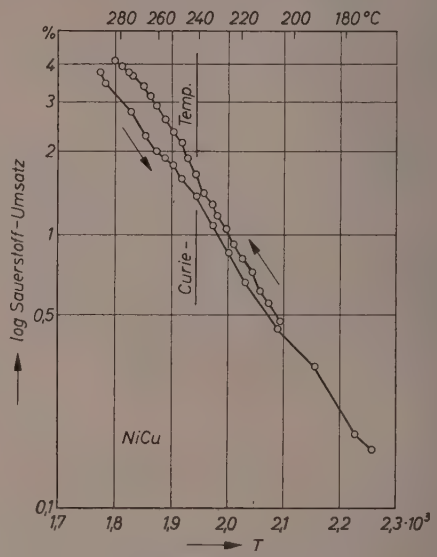


Abb. 3. Knallgasreaktion an einer *Ni-Cu*-Legierung.

hierzu vorher für jede Reaktion als Funktion der Geschwindigkeit v entweder mittels Gasanalyse[8] geeicht oder ergab sich aus der Ausgangszusammensetzung des Gasgemisches und einer Messung bei 100%igem Umsatz. Die Abszisse enthält die reziproke Temperatur in Grad Kelvin. Blindversuche garantierten, daß die Aktivität vom eingebrachten Katalysator herrührte.

1. Die Knallgasreaktion verläuft an den beiden Legierungen *NiCr* und *NiCu* mit einer scheinbaren A. E. von 16 kcal/Mol (Abb. 2

[8] Zum Beispiel Fritz Bayer, Gasanalyse. Stuttgart 1941.

und 3). Auffallend ist nun, daß die zu erwartende Anomalie (Effekt I. Art) bei steigender Temperatur wenig ausgeprägt ist, während sie bei fallender Temperatur deutlich vorhanden ist. Diese etwas merkwürdige Erscheinung, die auch bei den folgenden Reaktionen immer wieder auftritt, ist auch von G.-M. Schwab in einem anderen Zusammenhang beobachtet worden[9]. Eine Erklärung dürfte darin zu finden sein, daß:

1. die Lebensdauer der aktiven Zwischenzustände des Katalysators bei steigender Temperatur zu kurz ist und daß
2. sich eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei fallender Temperatur stärker aus der Kurve heraushebt als bei zunehmender, wo sie ohnehin zunimmt.

Von einer Änderung der A. E. beiderseits des Curie-Intervalls ist hier auch keine Rede.

2. Die N_2O-Reduktion an Nikkel mit einer scheinbaren A. E. von 17 kcal/Mol wird in Abb. 4 gezeigt. Auch hier ist nur der Effekt I. Art zu beobachten.

3. Bei der Äthylenhydrierung wird gefunden, daß die scheinbaren A. E. für das bei dieser Arbeit untersuchte Temperaturgebiet negativ werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft nämlich in Übereinstimmung mit anderen Autoren[10] über ein Maximum, welches von Kontakt zu Kontakt bei unterschiedlichen Temperaturen liegt. Dieses befindet sich für unseren $NiCr$-Katalysator bei etwa 180° und läßt sich durch einen Rückgang der Adsorption von Äthylen erklären.

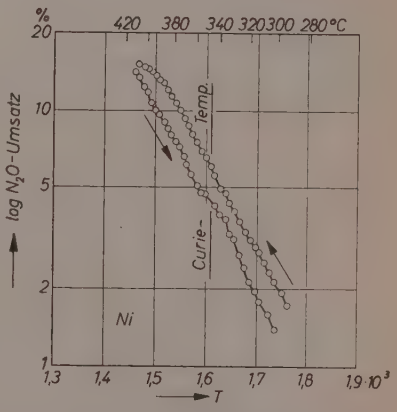


Abb. 4. N_2O-Reduktion an Nickel.

Der Reaktionsverlauf ist wieder ähnlich den vorher beschriebenen, nur sind die Kurven insofern nicht reproduzierbar, als die zu einer

[9] G.-M. Schwab und H. H. Martin, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938) 724.

[10] O. Toyama, Rev. physic. Chem. Japan **12** (1938) 115; H. Zur Strassen, Z. physik. Chem., Abt. A **169** (1934) 81; G.-M. Schwab und H. Zorn, Z. physik. Chem., Abt. B **32** (1936) 169; K. H. Geib, Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 67. Wien 1943.

Meßreihe gehörigen Kurven auf- und absteigender Temperatur nicht in ihrer Neigung übereinstimmen. Für steigende Temperaturen beträgt die scheinbare A. E. = — 9,7 kcal, während sie für fallende — 2,7 kcal/Mol ist. Dies gilt sowohl für Wasserstoff- als auch für Äthylenüberschuß (Abb. 5 bzw. 6).

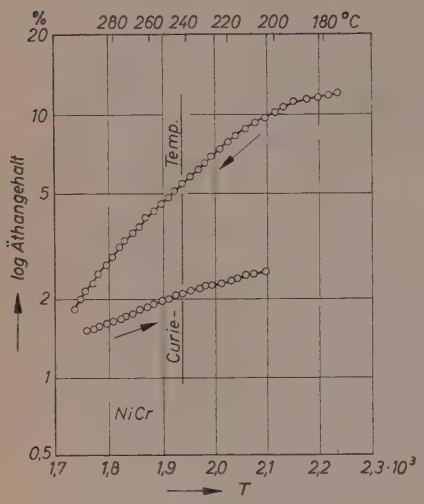


Abb. 5. Äthylenhydrierung an einer *Ni-Cr*-Legierung bei Wasserstoffüberschuß.

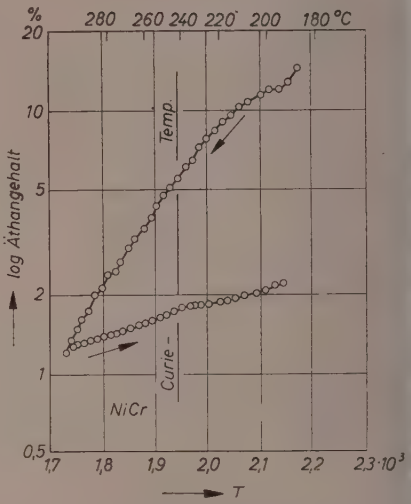


Abb. 6 Äthylenhydrierung an einer *Ni-Cr*-Legierung bei Äthylenüberschuß.

Eine mögliche Erklärung für dieses irreversible Verhalten kann in Änderungen der adsorbierten Wasserstoffmenge gesehen werden, die für steigende und fallende Temperaturen verschieden groß ist[11]. Außerdem spielt die Abnahme der Adsorptionswärme mit zunehmender Bedeckung eine gewisse Rolle[12]. Übrigens berichtet auch A. EUCKEN über einen ähnlichen Wasserstoff-Vergiftungseffekt bei Hydrierungsreaktionen[13].

Besprechung der Ergebnisse.

Die Erklärung der Ergebnisse, wie sie im ersten Bericht[1] mitgeteilt wurde, gilt auch für diesen in vollem Umfang. Das Ausbleiben des Effek-

[11] E. B. MAXTED und N. HASSID, J. chem. Soc. [London] 1532 (1932).

[12] Zum Beispiel O. BEECK, Advances in Catalysis, Vol. 2, S. 171. New York 1950.

[13] A. EUCKEN, Naturwissenschaften **36** (1949) 74; Discussion of the Faraday Society (1950), Heterogeneous Catylysis, S. 128.

tes II. Art deutet wieder darauf hin, daß der magnetische Zustand keinen Einfluß auf die Katalyse hat. Der Befund ist insofern verständlich, als die Molekeln des Substratgases im allgemeinen mit nur einem Atom des Katalysators in Wechselwirkung treten, so daß die Orientierung der Nachbaratome keine Rolle spielt. Man ist versucht (siehe erster Bericht[1]) bei Reaktionen mit multipler Adsorption (Zusammenwirkung mehrerer Adsorptionszentren an einer Molekel) eher einen Einfluß zu erwarten. Die Äthylenreaktion, die eine solche Reaktion ist[14], zeigt aber auch keinen meßbaren Einfluß.

Die beobachtete Vergrößerung der Elektronen-Austrittsarbeit im paramagnetischen gegenüber dem ferromagnetischen Gebiet[15] kann nicht von Wichtigkeit sein, da dann für Akzeptorreaktionen die A. E. zwar ebenfalls größer würden, für Donatorreaktionen dies aber kaum ebenso der Fall sein könnte. Vielmehr müßte dann bei diesen letztgenannten Reaktionen die A. E. im paramagnetischen Gebiet kleiner werden, was dem zu deutenden, im Mitt. I angezweifelten Befund von G. Cohn[20] gerade zuwiderliefe!

Das anomale Verhalten im Curie-Gebiet (Hedvall-Effekt I. Art) erklärten wir früher[1] durch die anomale Wärmeausdehnung und die damit auftretenden inneren Spannungen in diesem Gebiet[16]. Dies trifft auch für diese Ergebnisse zu.

Auch bei den Ferriten zeigt sich eine anomale Wärmeausdehnung, wie L. Weil[17] festgestellt hat. Findet bei Nickel eine schnell zunehmende Ausdehnung im Curie-Gebiet statt, so zeigen die Ferrite eine Verlangsamung. Katalytische Versuche, die schließlich noch an einem Kupfer- und einem Blei-Ferrit angestellt wurden (N_2O-Zerfall; Curie-Temperatur 468 bzw. 440° C), ließen sogar den Effekt I. Art vermissen. Dies erklärt sich dadurch, daß bei der Ausdehnungshemmung der Ferrite die vorher beschriebenen inneren Spannungen verständlicherweise nicht in diesem Umfang auftreten können. Inzwischen wurde eine Arbeit von G. Parravano[18] bekannt, in der dieser an einem Spinell (auch die Ferrite besitzen Spinellstruktur) sogar einen negativen Effekt I. Art in Form eines Minimums gefunden hat. Dieses Ergebnis ist

[14] Siehe Anm. 10; K. H. Geib, Handb. d. Katalyse, Bd. VI. 46. Wien 1943.

[15] A. B. Cardwell, Physic. Rev. **76** (1949) 125.

[16] Zum Beispiel Cl. Williams, Physic. Rev. **46** (1934) 1011.

[17] L. Weil, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **231** (1950) 122.

[18] G. Parravano, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 1497.

durchaus mit der hier dargestellten Auffassung verträglich. Wichtig ist noch an dieser Arbeit, daß auch dort der Effekt II. Art fehlt.

Eine wesentliche Stütze für unsere Ergebnisse sind Untersuchungen von van Itterbeek und Mitarbeitern[19] über die aktivierte Adsorption, die die Vorstufe für die Katalyse ist. Hier wurde in einem Bereich von 200—500° C gemessen, in dem von einem geänderten Temperaturkoeffizienten ebenfalls nichts zu bemerken ist, dagegen eine deutliche Anomalie im Gebiet der Curie-Temperatur, die mit steigendem Druck größer wird.

Daß das anomale katalytische Verhalten noch 15—20° oberhalb der Curie-Temperatur nachwirken kann, also ein breites Übergangsgebiet zum normalen Verhalten existiert, ist ein neuer Beweis für das Vorhandensein von spontaner Magnetisierung oberhalb der Curie-Temperatur, die die anomale Ausdehnung in dem betreffenden Gebiet verursacht.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München.

[19] A. van Itterbeek, P. Mariens und O. van Paemal, Ann. Physique 9, 18 (1943) 136.

[20] G. Cohn, Svensk Kem. Tidskr. 52 (1940) 49.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 157—164 (1955).

Das Solvosystem Phosphoroxychlorid VII[1] Überführungsmessungen.

Von

V. Gutmann und R. Himml.

Mit 4 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 20. 12. 1954.)

Es wird das Verhalten der Lösungen von Aluminiumchlorid, bzw. Antimonpentachlorid in Phosphoroxychlorid bei der Elektrolyse untersucht, woraus folgende Dissoziationsgleichgewichte gefolgert werden:

$$POCl_3 + AlCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + AlCl_4^-$$
$$POCl_3 + SbCl_5 \rightleftharpoons POCl_2^+ + SbCl_6^-.$$

Die bei 25° gemessenen Überführungszahlen für $AlCl_4^-$, bzw. $SbCl_6^-$-Ionen betragen $0{,}04_4$ bzw. $0{,}05_0$. Die sich daraus ergebende relativ hohe Wanderungsgeschwindigkeit des $POCl_2^+$-Ions wird durch Chloridionenübergänge zwischen $POCl_3$ Molekeln und $POCl_2^+$-Ionen erklärt.

1. Einleitung.

Die Existenz des positiven Solvens-Ions des Phosphoroxychlorids, des $POCl_2^+$-Ions, ist schon in der Lösung des Antimonpentachlorids sehr wahrscheinlich gemacht worden[1, 2]. Ebenso liegt dieses Ion als Baugruppe im Kristall der festen Verbindung $[POCl_2^+]\,[SbCl_6^-]$ vor[1]. Überführungsmessungen sollten nun weitere Aufschlüsse über das Verhalten dieser Lösung geben.

Durch entsprechende Untersuchungen sollte auch das Verhalten des Aluminiumchlorids in Lösung von Phosphoroxychlorid geklärt werden, aus der eine weiße Verbindung der Zusammensetzung $AlCl_3 \cdot POCl_3$ isolierbar ist[3]. Diese kann in Phosphoroxychlorid sowohl mit sauren, als auch mit basischen Elektrolyten jeweils unter Bildung unlöslicher Produkte reagieren[2]. Eine Kenntnis der in den Lösungen

[1] VI: A. Maschka, V. Gutmann und R. Sponer, Mh. Chem. **86** (1955) 52.
[2] V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **270** (1952) 179.
[3] V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **269** (1952) 279.

vorliegenden Ionen war daher aus dem chemischen Reaktionsvermögen nicht zu erhalten.

2. Beschreibung der Versuche.

Ausgangsstoffe. Die Reinigung des Phosphoroxychlorids ist an anderer Stelle beschrieben worden[4]. Es wurde reinstes Aluminiumchlorid verwendet, da geringste Mengen Wasser oder Chlorwasserstoff sich bei den Überführungsmessungen wegen der großen Beweglichkeit des Protons sehr störend bemerkbar machten. Antimonpentachlorid (Merck) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

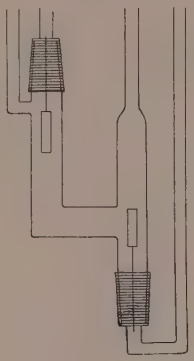


Abb. 1. Gefäß für elektrolytische Untersuchungen.

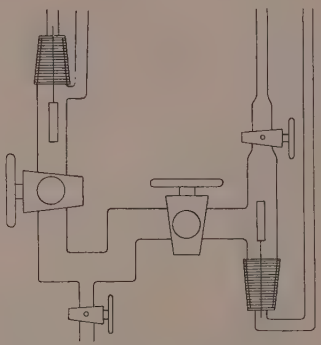


Abb. 2. Überführungsgefäß.

Leitfähigkeitsmessungen. Die Messung des Leitvermögens bei hohen Verdünnungen wurde in derselben Weise wie in Lösung von Arsentrichlorid vorgenommen[5].

Elektrolytische Studien. Es wurde das in Abb. 1 dargestellte Gefäß mit zylinderförmigen Platinelektroden verwendet. Mit Silikagel gefüllte Röhrchen verhinderten den Zutritt von Luftfeuchtigkeit.

Überführungsmessungen. Die Messungen der scheinbaren Hittorfschen Überführungszahlen erfolgten in dem in Abb. 2 gezeigten Gefäß. Dieses enthielt zylinderförmige Platinelektroden. Da, wie bei elektrolytischen Studien festgestellt werden konnte, *Al* bzw. *Sb* zur Anode wandern und dadurch eine Erhöhung der Dichte im Anolyten erfolgte, wurde die Anode tiefer gelagert als die Kathode. Bei der Elektrolyse einer Lösung von 0,3 Mol $AlCl_3$ in 1000 g $POCl_3$ im Überführungsgefäß flossen bei 220 V etwa 27 mA, bei der gesättigten (etwa 0,5 Mol $SbCl_5$ in 1000 g $POCl_3$) enthaltenden Lösung des $SbCl_5$ nur 7 mA. Im ersten Falle wurde 20 bis 24, im zweiten etwa 48 Stunden elektrolysiert. Bei allen Messungen wurde die Temperatur auf 25 $\pm$ 0,05° konstant gehalten.

[4] V. Gutmann, Mh. Chem. **83** (1952) 164.

[5] V. Gutmann, Mh. Chem. **85** (1954) 491.

Analytische Untersuchungen. Katholyt, Mittelraumelektrolyt und Anolyt wurden gewogen und im Vakuum der Ölpumpe vom Solvens befreit. Zur *Al*-Bestimmung wurde der Rückstand in Wasser gelöst, wobei durch Hydrolyse der Verbindung $AlCl_3 \cdot POCl_3$ Phosphorsäure entstand. Da die Methoden zur Bestimmung des Aluminiums neben Phosphorsäure[6] keine befriedigenden Ergebnisse erbrachten, wurde schließlich nach zahlreichen Versuchen folgender Weg beschritten: 100 cm³ der Lösung, die weniger als 0,1 g *Al* enthielt, wurden mit 5 cm³ *HCl* angesäuert und bei genau 70° C mit 30 cm³ 2,5%iger 8-Oxychinolinacetatlösung in einem Guß versetzt. Sodann wurde bis zum beginnenden Ausfallen des feinkristallinen Niederschlages tropfenweise 15%ige Ammoniumacetatlösung hinzugefügt. Nach beendeter Fällung wurde mit 25 cm³ Ammoniumacetatlösung versetzt, nach 3 Minuten über eine Sinterplatte G 4 filtriert, zuerst mit heißem, dann mit kaltem Wasser gewaschen und der Niederschlag bei 130° getrocknet. Zur Bestimmung des *Sb* wurde die Verbindung $SbCl_5 \cdot POCl_3$ in konz. *HCl* gelöst und mit verd. *HCl* verdünnt. Durch Zugabe von $NaHCO_3$ wurde gelöster Sauerstoff entfernt, dann *KJ* hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$ bis zum Farbumschlag auf hellgelb titriert. Der von Szebellédy[7] vorgeschlagene Zusatz von NH_4F erwies sich bei Gegenwart von Phosphorsäure als überflüssig.

3. Versuchsergebnisse.

a) Lösung des Aluminiumchlorids.

Außer unwägbar geringen Mengen eines dunklen kathodischen Überzuges entstanden an dieser Elektrode weder feste noch gasförmige Zersetzungsprodukte. Der Katholyt hatte reduzierende Eigenschaften. Auch an der Anode war keine Gasentwicklung zu beobachten. Der Anolyt färbte sich im Verlaufe der Elektrolyse gelb, da das entstehende Chlor vollständig in Lösung ging. Seine Löslichkeit in reinem Phosphoroxychlorid haben wir zu etwa 10 cm³ Chlor pro Kubikzentimeter $POCl_3$ bei 25° ermittelt. Im Verlaufe der Elektrolyse bedeckte sich die Platinelektrode langsam mit einer rostbraunen schwammigen leicht ablösbaren Schicht, die als Platin-IV-chlorid identifiziert wurde.

b) Lösung des Antimonpentachlorids.

Weder an der Kathode noch an der Anode bildeten sich feste oder gasförmige Zersetzungsprodukte. In diesem Falle wurde trotz erfolgender Chlorabscheidung die Platinelektrode nicht angegriffen.

[6] R. Berg durch H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 5. Aufl., S. 102. Hirzel, Zürich 1947.

[7] L. Szebellédy, Z. analyt. Chem. **81** (1930) 36.

c) Leitfähigkeitsmessungen.

Die Abhängigkeit des molaren Leitvermögens von der Wurzel der Konzentration der untersuchten Elektrolytlösungen zeigen die Abb. 3 und 4. Jeweils eine der beiden Kurven bezieht sich auf das Leitvermögen mit, die andere auf das ohne Solvenskorrektur.

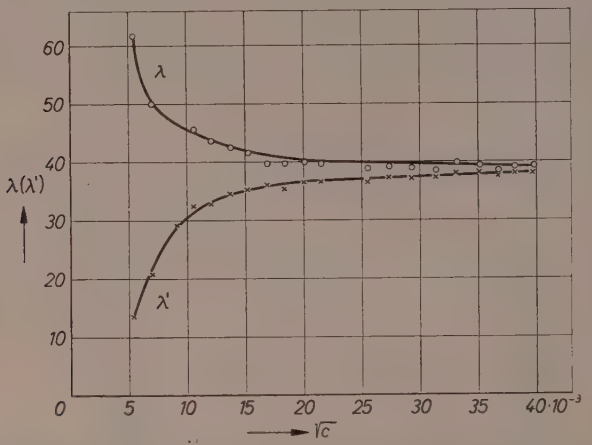


Abb. 3. Leitvermögen der Lösung des $SbCl_5$ in $POCl_3$ bei 20°. λ = Molares Leitvermögen ohne Korrektur der Solvensleitfähigkeit. λ' = Molares Leitvermögen mit Korrektur der Solvensleitfähigkeit.

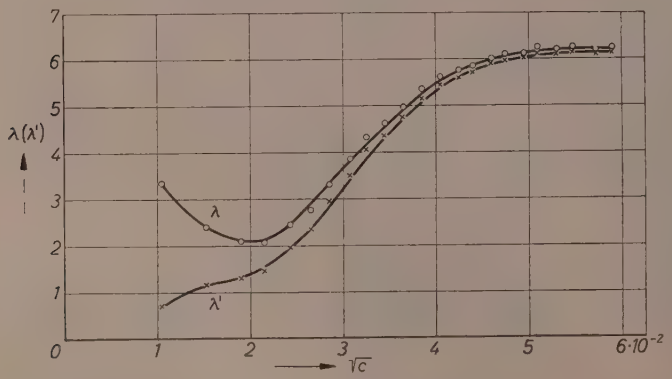


Abb. 4. Leitvermögen der Lösung des $AlCl_3$ in $POCl_3$ bei 20°. λ = Molares Leitvermögen ohne Korrektur der Solvensleitfähigkeit. λ' = Molares Leitvermögen mit Korrektur der Solvensleitfähigkeit.

Tabelle 1. Ergebnisse der Überführungsmessungen der Lösung von $AlCl_3$ in $POCl_3$ bei 25°.

Mol pro 1000 g Lösung	Coulomb	Abnahme (Äquiv.) Katholyt	Zunahme (Äquiv.) Anolyt	n_k	n_a	n_{A^-} $(AlCl_4^-)$	n_{K^+} $(POCl_2^+)$
0,296	2043	$7{,}81 \cdot 10^{-4}$	$1{,}08 \cdot 10^{-3}$	0,037	0,051	0,044	0,956
0,296	2043	$7{,}39 \cdot 10^{-4}$	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,035	0,047	0,041	0,959
0,296	2043	$9{,}30 \cdot 10^{-4}$	$1{,}14 \cdot 10^{-3}$	0,044	0,054	0,049	0,951
0,284	1709	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$7{,}80 \cdot 10^{-4}$	0,056	0,044	0,050	0,950
0,284	1709	$6{,}30 \cdot 10^{-4}$	$6{,}72 \cdot 10^{-4}$	0,036	0,038	0,037	0,963
0,284	1709	$8{,}15 \cdot 10^{-4}$	$7{,}40 \cdot 10^{-4}$	0,046	0,042	0,044	0,956
			Mittelwerte:			0,044	0,956

Tabelle 2. Ergebnisse der Überführungsmessungen der Lösung von $SbCl_5$ in $POCl_3$ bei 25°.

Mole $SbCl_5$ 1000 g Lösung	Coulomb	Zu- bzw. Abnahme an Äquivalenten an Anode bzw. Kathode	$n_{SbCl_6^-}$	$n_{POCl_2^+}$
0,474	838	$4{,}91 \cdot 10^{-4}$	0,057	0,943
0,474	838	$3{,}34 \cdot 10^{-4}$	0,039	0,961
0,474	838	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,058	0,942
0,480	413	$2{,}22 \cdot 10^{-4}$	0,051	0,949
0,480	413	$1{,}96 \cdot 10^{-4}$	0,046	0,954
0,480	413	$2{,}13 \cdot 10^{-4}$	0,049	0,951
		Mittelwerte:	0,050	0,950

4. Diskussion der Ergebnisse.

Als einfachste Annahme zur Erklärung der Elektrodenvorgänge ergeben sich folgende Dissoziationsgleichgewichte:

$$\text{(I)} \quad POCl_3 + AlCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + AlCl_4^-$$
$$\text{(II)} \quad POCl_3 + SbCl_5 \rightleftharpoons POCl_2^+ + SbCl_6^-$$

Anode: (I) $AlCl_4^- \rightarrow AlCl_3 + {}^1/_2\, Cl_2 + e^-$

(II) $SbCl_6^- \rightarrow SbCl_5 + {}^1/_2\, Cl_2 + e^-$

Kathode: (I) u. (II) $2\, POCl_2^+ + 2e^- \rightarrow POCl + POCl_3$.

Einen dünnen schwarzen Belag an der Kathode beobachteten schon Cady und Taft[8] bei der Elektrolyse einer Lösung von Eisen-III-chlorid in wasserfreiem Phosphoroxychlorid. Sie fanden, daß der Katholyt dabei reduzierende Eigenschaften erhielt. Diese können dem durch Disproportionierung des primären Entladungsproduktes entstehenden Phosphoroxymonochlorid zugeschrieben werden. Es ist daher auch möglich, daß die unwägbar geringen, an der Kathode spektrographisch festgestellten Aluminiummengen auf Reduktion des Elektrolyten durch Phosphoroxymonochlorid zurückführbar sind.

In beiden untersuchten Fällen ist die Überführungszahl des $POCl_2^+$-Ions sehr groß (etwa 0,95). Die Berechnung der Ionenbeweglichkeiten war nicht möglich, da sich der Dissoziationsgrad der keinesfalls vollständig dissoziierten Elektrolyte der Berechnung entzieht. Die molaren Leitfähigkeiten nehmen nämlich im Bereich hoher Verdünnung nicht den erwarteten Lauf (Abb. 3 und 4).

Die hohen Überführungszahlen der $POCl_2^-$-Ions sind entweder auf komplexchemische Gleichgewichte oder auf einen besonderen Leitungsmechanismus zurückzuführen. Im ersten Falle lägen also kompliziertere Verhältnisse vor, als sie in obigen Dissoziationsgleichgewichten zum Ausdruck kommen. Eine vollständige Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse ist aber in experimenteller Hinsicht nicht einfach, so daß vorläufig ein besonderer Leitungsmechanismus zur Diskussion gestellt wird. Es erscheint nämlich plausibel, Chloridionenübergänge[9] zwischen Phosphoroxychlorid-Molekeln und $POCl_2^+$-Ionen zur Erklärung der hohen Überführungszahl des $POCl_2^+$-Ions heranzuziehen. Durch das dem $POCl_2^+$-Ion entgegeneilende Chlorid-Ion fände dann eine zusätzliche Verschiebung der positiven Ladungen in Richtung zur Kathode statt, deren Ausmaß von der Wahrscheinlichkeit der Chloridotropie bestimmt würde. Ein Schritt innerhalb dieses Prozesses könnte folgendermaßen veranschaulicht werden:

$$(POCl_3)_I + (POCl_2^+)_{II} \xrightarrow{Cl^-} (POCl_2^+)_I + (POCl_3)_{II}\,.$$

Ein solcher Leitungsmechanismus wäre formal analog dem Protonenübergang in Wasser oder absoluter Schwefelsäure[10].

[8] H. P. Cady und R. Taft, J. physic. Chem. **29** (1925) 1057.

[9] V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem. **203** (1954) 250.

[10] R. J. Gillespie und S. Wasif, J. chem. Soc. [London] **1953**, 209.

Zur Erreichung der hohen Übergangswahrscheinlichkeit des Chlorid-Ions von einer Phosphoroxychlorid-Molekel auf ein positives Dichloro-oxyphosphonium-Ion sollte der Übergang ohne strukturelle Umgruppierungen erfolgen können. RAMAN-Spektroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Struktur des $POCl_2^+$-Ions wahrscheinlich pyramidal ist[1]. Durch Anlagerung eines Chlorid-Ions oberhalb der den Phosphor tragenden Pyramidenspitze ist diese in die tetraedrische Struktur des Phosphoroxychlorids überführbar, ohne daß an den relativen Lagen der übrigen Atome Verschiebungen erforderlich sind. Die Abgabe eines Chlorid-Ions der Phosphoroxychlorid-Molekel an das $POCl_2^+$-Ion wäre bei pyramidaler Struktur bei einem Zusammenstoß der beiden Einheiten um so eher gegeben, als das $POCl_2^+$-Ion mit seiner Spitze mit irgendeiner der drei mit Chlor besetzten Tetraederecken des Phosphoroxychlorids in Reaktion treten könnte.

In diesem Falle wären für das negative Solvens-Ion, das Chlorid-Ion, ähnlich hohe Überführungszahlen zu erwarten. Wegen der geringen Löslichkeit der bisher bekannten in Phosphoroxychlorid basischen Stoffe und der geringen Leitfähigkeiten ihrer Lösungen sind solche Messungen noch nicht ausgeführt worden. Auch das Säure-Base-Geschehen läßt sich in Phosphoroxychlorid in Form von Chlorid-Ionenübergängen darstellen[9]. Eine Säure wird als Chlorid-Ionenakzeptor, eine Base als Chlorid-Ionendonor definiert. Die amphoteren Eigenschaften der Solvens-Molekel treten bei dieser Darstellungsweise besonders klar hervor, die bei der elektrolytischen Dissoziation einer Säure bzw. Base jeweils als Base bzw. Säure fungieren muß.

Base 2	+	Säure 1	⇌	Säure 2	+	Base 1
(Cl^--Donor)		(Cl^--Akzeptor)		(Cl^--Akzeptor)		(Cl^--Donor)

Eigendissoziation:

$$POCl_3 + POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + POCl_4^-$$ [4]

Basische Elektrolyte:

$$R_4NCl + POCl_3 \rightleftharpoons R_4N^+ + POCl_4^-$$ [2]

$$PCl_5 + POCl_3 \rightleftharpoons PCl_4^+ + POCl_4^-$$ [11]

[11] W. L. GROENEVELD, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72** (1953) 617 hat auf Grund konduktometrischer Titrationen gezeigt, daß Phosphorpentachlorid in Lösung von Phosphoroxychlorid mit zahlreichen Elektrolyten reagieren kann, die saure Funktionen ausüben[2].

Saure Elektrolyte:

$$POCl_3 + SbCl_5 \rightleftharpoons POCl_2^+ + SbCl_6^- \text{ [1, 2]}$$
$$POCl_3 + AlCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + AlCl_4^-$$
$$2\,POCl_3 + TiCl_4 \rightleftharpoons 2\,POCl_2^+ + TiCl_6^{--} \text{ [2]}$$
$$2\,POCl_3 + SnCl_4 \rightleftharpoons 2\,POCl_2^+ + SnCl_6^{--} \text{ [2]}$$
$$2\,POCl_3 + VCl_4 \rightleftharpoons 2\,POCl_2^+ + VCl_6^{--} \text{ [12]}$$

Herrn Professor Dr. A. Klemenc danken wir für die stete Förderung der Untersuchung.

Wien, Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.

---

[12] V. Gutmann, Mh. Chem. 85 (1954) 286.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 165—174 (1955).

Zur Potentialdifferenz innerhalb der Passivschicht des Eisens.

Von

KLAUS J. VETTER.

Mit 1 Abbildung im Text.

(Eingegangen am 11. 1. 1955.)

In der Passivschicht des Eisens von etwa 50 *AE* Dicke muß bei Stromfluß eine Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ auftreten, die den Ionentransport bewirkt. Die in einer früheren Arbeit angenommene Unabhängigkeit der Potentialdifferenz $\varepsilon'_{2,3}$ an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt wird in theoretischer und experimenteller Hinsicht diskutiert. Die Abweichung $\Delta\varepsilon_{2,3}$ des Potentials ${}_0\varepsilon'_{2,3}$ von dem eines eisengesättigten Oxyds ${}_0\varepsilon_{2,3}$ kann vorhanden sein, muß aber im Bereich des Passivpotentials ε_h = 1,0—1,65 Volt einen praktisch konstanten Wert haben. Eine wesentliche Überspannung an dieser Phasengrenze kann nicht aufgetreten sein.

Bei Stromlosigkeit kann sich auch bei Vorliegen einer Korrosion keine Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ bilden. Nach Ausschalten eines anodischen Stromes ist jedoch wegen der schlechten Ionenleitfähigkeit bei kleineren Feldstärken der nur langsame Zusammenfall des Potentials verständlich.

Die absolute Lage des Bildungs- und Reduktionspotentials (FLADE-Potential) kann noch nicht gedeutet werden. Eine Erklärung über ein energiereicheres Oxyd oder mit Hilfe einer erhöhten Korrosion wird zur Diskussion gestellt.

In einer früheren Arbeit[1] wurde theoretisch eine Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ innerhalb der Passivschicht[2] des Eisens gefordert und in einer weiteren Veröffentlichung[3] experimentelle Daten gegeben, die das Auftreten dieser Potentialdifferenz unterbauen. In der ersten theoretischen Arbeit[1] ist hierbei die Annahme gemacht worden, daß das chemische Potential μ der O^{2-}-Ionen im Oxyd an der Phasengrenze Oxyd/Elek-

[1] K. J. VETTER, Z. physik. Chem. **202** (1953) 1.

[2] Neuere Literatur über die Passivität des Eisens, insbesondere von K. F. BONHOEFFER und Mitarbeitern, U. F. FRANCK und K. J. VETTER; siehe K. J. VETTER, Z. physik. Chem. **202** (1953) 1, Fußnote 1—7.

[3] K. J. VETTER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 230.

trolyt unabhängig von der Aktivität des im Oxyd gelösten Eisens ist. Weiter wurde vorausgesetzt, daß beim Auf- und Abbau des Passivoxyds keine erkennbare Überspannung $\eta_{2,3}$ an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt auftritt, daß also somit immer das Gleichgewichtspotential der elektrochemischen Auf- und Abbaureaktion angenähert eingestellt ist. In der vorliegenden Arbeit sollen diese Voraussetzungen auf Grund der indessen erhaltenen experimentellen Unterlagen geprüft werden.

Weiter sollen die Potentialverhältnisse in der Passivschicht diskutiert werden, die nach Abschalten eines anodischen Stromes und somit bei Stromlosigkeit in einem redoxsystemfreien Elektrolyten auftreten. Entgegen der Auffassung in der ersten Arbeit[1] soll auseinandergesetzt werden, daß sich hierbei trotz Vorliegens einer Korrosion keine Potentialdifferenz auf die Dauer im Innern halten, aber die Abklingzeit dieses Vorganges recht beträchtliche Werte annehmen kann.

a) Konstanz der Potentialdifferenz $\varepsilon_{2,3}$ Oxyd/Elektrolyt bei Potentialänderung des Passiveisens.

Bezüglich einer möglichen Inkonstanz von $\varepsilon_{2,3}$ bei Potentialänderung des Passiveisens, die unter Umständen durch eine Stromänderung hervorgerufen werden kann, müssen zwei verschiedene Effekte unterschieden werden. Das thermodynamische Gleichgewichtspotential ${}_0\varepsilon_{2,3}$ kann selbst vom Potential des Passiveisens abhängen oder das Potential $\varepsilon_{2,3}$ weicht bei Stromfluß vom Gleichgewichtspotential ${}_0\varepsilon_{2,3}$ um eine Überspannung $\eta_{2,3}$ ab. Die Betrachtung ist für die Beurteilung der Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ im Innern der Passivschicht von Wichtigkeit, da nur dann die Abweichung $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_k$ des Passivpotentials ε vom theoretischen Bildungspotential ε_k der Passivschicht gleich der inneren Potentialdifferenz $\Delta\varphi = \Delta\varepsilon$ ist, wenn $\varepsilon_{2.3}$ den Gleichgewichtswert ${}_0\varepsilon_{2,3}$ des mit Eisen gesättigten Eisenoxyds hat, wie aus der früheren Betrachtungsweise der Potentialverteilung[1] zu entnehmen ist.

1. Mögliche Inkonstanz von $\varepsilon_{2,3}$ als Folge einer Überspannung $\eta_{2,3}$.

An der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt können prinzipiell drei verschiedene Elektrodenvorgänge entsprechend den drei im Oxyd verhandenen Ladungsträgern (Eisenionen, Sauerstoffionen und Elektronen) ablaufen. Diese drei Vorgänge sind:

Erstens der Elektronenübergang. Redoxvorgänge, die mit einem Elektronenübergang verbunden sind, können bei redoxsystemfreiem Elektrolyten[4] nicht ablaufen.

Zweitens der Eisenionenübergang. Dieser Vorgang entspricht dem Korrosionsvorgang. Da auf Grund experimenteller Befunde Fe^{3+}- und Fe^{2+}-Ionen im Elektrolyten keinen Einfluß auf das Potential des Passiveisens und die Korrosionsgeschwindigkeit haben, muß angenommen werden, daß der Eisenionenübergang an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt nicht im Gleichgewicht ist.

Drittens der Sauerstoffionenübergang. Diesem Übergang von Sauerstoffionen in den Elektrolyten entspricht die Bruttoreaktion O^{2-} (Oxyd) $+ 2H^+$ (aq) $\rightleftharpoons H_2O$ (aq) in saurer Lösung. Der Vorgang 1 kann, wie gesagt, unter der Voraussetzung eines redoxsystemfreien Elektrolyten und der Vorgang 2 wegen des Nichtansprechens des Potentials und der Korrosion auf Eisenionen für die Potentialbildung an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt nicht herangezogen werden. Da das Passiveisen aber ein definiertes Potential aufweist, muß der Vorgang 3 für das Potential $\varepsilon_{2,3}$ verantwortlich sein. Das entspricht der konzentrationsrichtigen Abhängigkeit des Gesamtpotentials des Passiveisens vom p_H-Wert bei sonst gleichen Bedingungen, wie Stromdichte und Schichtdicke.

Fließt durch die Passivschicht und im äußeren Stromkreis ein anodischer Strom der Dichte i, der der Korrosionsäquivalentstromdichte i_K gleich ist, so wird weder Oxyd gebildet noch abgebaut, die Schichtdicke bleibt dann konstant. Über die Reaktion O^{2-} (Oxyd) $+ 2H^+$ (aq) $\rightleftharpoons H_2O$ (aq) findet also kein elektrochemischer Umsatz statt. In diesem Fall muß das Gleichgewichtspotential ${}_0\varepsilon'_{2,3}$ eingestellt sein. Bei Wechseln des Elektrolyten gegen einen mit anderem p_H-Wert aber Beibehalten der Stromdichte i müssen zunächst ohne besondere Voraussetzungen über die Potentialverteilung alle Potentialdifferenzen bis auf die an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt erhalten bleiben, da auch die Schichtdicke noch unverändert ist. Nur das Gleichgewichtspotential ${}_0\varepsilon'_{2,3}$ muß sich um $2{,}303 \cdot RT \cdot \Delta p_H/F$ ändern. Da sich aber auch i_K mit dem p_H-Wert ändert, läuft jetzt über die Reaktion 3 eine Stromdichte $i - i_K \neq 0$. Diese Stromdichte $i - i_K \neq 0$ hat eine Überspannung $\eta_{2,3} \neq 0$ zur Folge, so daß sich die Potentialdifferenz $\varepsilon_{2,3}$ um $\Delta \varepsilon_{2,3} = -2{,}303 \cdot RT \cdot \Delta p_H/F + \eta_{2,3}(i - i_K)$ ändern muß. Da sich jedoch der experimentelle

[4] Das Potential muß außerdem zwischen den Potentialen liegen, bei denen kathodisch H_2 und anodisch O_2 entwickelt werden kann.

Wert von $\Delta\varepsilon$ des Passiveisens zu $\Delta\varepsilon = -2{,}303 \cdot RT \cdot \Delta p_H/F$[5] ergeben hat, muß die Größe der Überspannung bei einer Stromdichte der Größenordnung i_K innerhalb des Meßfehlers liegen. Es soll aus diesem Grunde angenommen werden, daß bei den hier diskutierten Stromdichten das Gleichgewichtspotential ${}_0\varepsilon_{2,3}$ eingestellt ist, die Reaktion 3 sich also vollständig im Gleichgewicht befindet. Über den Mechanismus der Oxydbildung, d. h. der Bruttoreaktion 3 kann daher nichts ausgesagt werden.

2. Mögliche Inkonstanz der Gleichgewichtspotentialdifferenz ${}_0\varepsilon'_{2,3}$ bei Potentialänderung des Passiveisens.

Wie im vorangehenden Abschnitt auseinandergesetzt wurde, muß dem Gleichgewichtspotential ${}_0\varepsilon'_{2,3}$ die Bruttoreaktion O^{2-} (Oxyd) $+ 2\,H^+$ (aq) $\rightleftharpoons H_2O$ (aq) zugrundeliegen. ${}_0\varepsilon_{2,3}$ errechnet sich daher aus den thermodynamischen Größen zu

$$2F \cdot {}_0\varepsilon_{2,3} = \mu_{O^{2-}} + 2 \cdot \mu_{H^+} - \mu_{H_2O}$$

$${}_0\varepsilon_{2,3} = \frac{1}{2F} \cdot (\mu_{O^{2-}} - \mu_{H_2O} + 2 \cdot {}_0\mu_{H^+}) - \frac{RT}{F} \cdot 2{,}303 \cdot p_H$$

$$= \varepsilon'_0 - \frac{RT}{F} \cdot 2{,}303 \cdot p_H \qquad (1)$$

da $\mu_{H^+} - {}_0\mu_{H^+} + RT \cdot \ln a_{H^+} - {}_0\mu_{H^+} - 2{,}303 \cdot RT \cdot p_H$ gesetzt werden kann. Das vom p_H-Wert unabhängige Glied der Gl. (1) ist dort zu

$$\frac{1}{2F} \cdot (\mu_{O^{2-}} - \mu_{H_2O} + 2 \cdot {}_0\mu_{H^+}) = \varepsilon'_0$$

zusammengefaßt worden[6]. Hierin sind μ_{H_2O} und ${}_0\mu_{H^+}$ konstante Größen des Elektrolyten, die nicht vom Potential ε abhängen können. Dagegen besteht für das chemische Potential $\mu_{O^{2-}}$ der O^{2-}-Ionen im Oxyd die Möglichkeit, daß es von der Konzentration des im Oxyd gelösten Eisens und damit vom Potential des Passiveisens abhängt. Eine Konstanz von ${}_0\varepsilon_{2,3}$ bei Potentialänderung des Passiveisens ist daher wegen der möglichen Inkonstanz von $\mu_{O^{2-}}$ nicht ohne nähere Untersuchung zu fordern[7], so wie es in einer früheren Arbeit[1] näherungsweise ohne weitere Begründung angenommen wurde.

[5] K. J. Vetter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 230, Abb. 6.

[6] K. J. Vetter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. (im Druck).

[7] Hierauf machte mich freundlicherweise Prof. Dr. W. Schottky in einer ausführlichen Diskussion aufmerksam.

Eine Änderung $\Delta_0\varepsilon_{2,3} = {}_0\varepsilon'_{2,3} - {}_0\varepsilon_{2,3}$ des Gleichgewichtspotentials ${}_0\varepsilon'_{2,3}$ gegenüber dem Wert ${}_0\varepsilon_{2,3}$ eines an Eisen gesättigten Oxyds bedeutet, daß nicht die volle Potentialdifferenz $\varepsilon - \varepsilon_k = \Delta\varepsilon$ zwischen Potential ε und theoretischem Bildungspotential ε_k in der Passivschicht liegt. Es besteht dort für die Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ viel mehr die Beziehung

$$\Delta\varphi = \Delta\varepsilon - \Delta_0\varepsilon_{2,3}. \tag{2}$$

Über die Aufteilung von $\Delta\varepsilon$ auf $\Delta\varphi$ und $\Delta_0\varepsilon_{2,3}$ kann zunächst vom theoretischen Standpunkt aus nicht viel gesagt werden.

Diese Aufteilung soll jetzt jedoch noch unter Verwendung der chemischen Potentiale μ der anderen beteiligten Stoffe etwas näher diskutiert werden. In Abb. 1 wurde zu diesem Zweck der hier interessierende Teil des Phasenschemas der früheren Arbeit[8] in etwas veränderter Form herausgezeichnet.

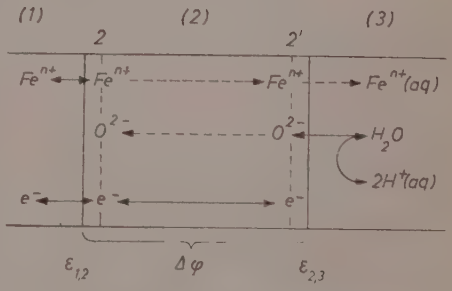


Abb. 1. Phasenschema für die Passivschicht des Eisens. Phase (1) = Eisen, Phase (2) = Eisenoxyd $FeO_{n/2}$ (Passivschicht), Phase (3) = redoxsystemfreier Elektrolyt. $n = 2$ bzw. 3. Ausgezogene Pfeile: eingestelltes Gleichgewicht.

Die Potentialdifferenz an der Phasengrenze Eisen/Oxyd $\varepsilon_{1,2}$ soll in jedem Fall dem thermodynamischen Gleichgewichtswert zwischen Eisen und eisengesättigtem Oxyd entsprechen. $\varepsilon_{1,2}$ wird durch Gl. (3)

$$nF \cdot \varepsilon_{1,2} = {}_2\mu_{Fe^{n+}} - {}_1\mu_{Fe^{n+}} = -n \cdot ({}_2\mu_{e^-} - {}_1\mu_{e^-}) \tag{3}$$

gegeben, aus der

$${}_2\mu_{Fe} = {}_1\mu_{Fe} \tag{4}$$

wie vorausgesetzt folgt.

Im folgenden sollen nun die Potentialdifferenzen $\varepsilon_{2,3}$ bzw. $\varepsilon'_{2,3}$ an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt für den Fall des eisengesättigten bzw. eisenungesättigten Oxyds behandelt werden (der Index 0 soll hier fortgelassen werden). Es ist

$$2F \cdot \varepsilon_{2,3} = {}_2\mu_{O^{2-}} + 2 \cdot {}_3\mu_{H^+} - {}_3\mu_{H_2O} \tag{5}$$

[8] Fußnote 2, Abb. 1.

für den gesättigten Fall (Index 2) und

$$2F \cdot \varepsilon'_{2,3} = {}_{2'}\mu_{O^{2-}} + 2 \cdot {}_{3}\mu_{H^+} - {}_{3}\mu_{H_2O} \tag{5'}$$

für den ungesättigten Fall (Index 2'). Für die Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ im Innern der Schicht besteht wegen des eingestellten Elektronengleichgewichts die thermodynamische Beziehung

$$F \cdot \Delta\varphi = -({}_{2'}\mu_{e^-} - {}_{2}\mu_{e^-}). \tag{6}$$

Da $\varepsilon_{1,2}$ und die Potentiale der Bezugswasserstoffelektrode konstant sein sollen, setzt sich eine Abweichung des Potentials des Passiveisens $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_k$ nach Gl. (2) aus

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varphi + \Delta\varepsilon_{2,3} = \Delta\varphi + \varepsilon'_{2,3} - \varepsilon_{2,3} \tag{7}$$

zusammen. Gl. (5), (5') und (6) in Gl. (7) eingesetzt ergibt

$$2F \cdot \Delta\varepsilon = -2 \cdot ({}_{2'}\mu_{e^-} - {}_{2}\mu_{e^-}) + {}_{2'}\mu_{O^{2-}} - {}_{2}\mu_{O^{2-}}. \tag{8}$$

Durch Addition von $0 = \frac{2}{n}\,(-{}_{2'}\mu_{Fe^{n+}} + {}_{2}\mu_{Fe^{n+}} + {}_{2'}\mu_{Fe^{n+}} - {}_{2}\mu_{Fe^{n+}})$ folgt der exakte Ausdruck für

$$n \cdot F \cdot \Delta\varepsilon = {}_{2}\mu_{Fe} - {}_{2'}\mu_{Fe} - ({}_{2}\mu_{FeO_{n/2}} - {}_{2'}\mu_{FeO_{n/2}}), \tag{9}$$

der gegenüber dem Ausdruck bei Vernachlässigung der Veränderlichkeit von $\mu_{O^{2-}}$ und $\mu_{Fe^{n+}}$[9] um den Klammerausdruck erweitert ist.

Dieser Klammerausdruck in Gl. (9) stellt die Änderung des chemischen Potentials des „Lösungsmittels" Eisenoxyd dar. In Näherung soll diese Größe $\Delta\mu_{FeO_{n/2}} = 0$ gesetzt werden[10], wobei Gl. (9) in den früheren Ausdruck[9] übergeht. Diese Näherung bedeutet aber gleichzeitig

$$n \cdot F \cdot \Delta\varepsilon_{2,3} = \frac{n}{2} \cdot ({}_{2'}\mu_{O^{2-}} - {}_{2}\mu_{O^{2-}}) \simeq {}_{2}\mu_{Fe^{n+}} - {}_{2'}\mu_{Fe^{n+}}, \tag{10}$$

so daß aus ${}_{2}\mu_{Fe^{n+}} \neq {}_{2'}\mu_{Fe^{n+}}$ auch $\Delta\varphi \neq \Delta\varepsilon$ folgt[7]. Ohne nähere Diskussionen auf atomistisch-statistischer Grundlage dürfte theoretisch über die Aufteilung von $\Delta\varepsilon$ in $\Delta\varphi$ und $\Delta\varepsilon_{2,3}$ nichts sicheres auszusagen sein.

3. Die Konstanz von $\varepsilon'_{2,3}$ und $\varepsilon_{2,3}$ auf Grund experimenteller Aussagen.

Experimentelle Befunde sprechen dafür, daß die Überspannung $\eta_{2,3}$ der Oxydbildungs- und Oxydabbaureaktion unter den vorliegenden Be-

[9] Fußnote 2, Gl. (4).

[10] In einer Diskussion hielt Prof. Dr. W. Schottky diese Näherung auch für statthaft.

dingungen vernachlässigbar klein ist, wie im Abschnitt a 1 ausgeführt wurde.

Das Potential ε des Passiveisens zeigt bei sonst gleichen Bedingungen (i, δ) die dem Gleichgewichtspotential $\varepsilon'_{2,3}$ entsprechende p_H-Abhängigkeit[5]. Hierbei ändert sich die Korrosionsäquivalentstromdichte entsprechend einer gehemmten elektrochemischen Durchtrittreaktion mit einem Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0{,}28$[6]. Die Deutung des Korrosionsstromes als Reaktionsgrenzstrom konnte dadurch ausgeschlossen werden. Die von U. F. Franck und K. Weil[11] gefundene bei konstantem p_H-Wert vom Potential des Passiveisens ε_h unabhängige Korrosionsäquivalentstromdichte i_K ist daher nur so zu deuten, daß $\varepsilon'_{2,3}$ im untersuchten Potentialbereich konstant ist. Dieses Potential muß jedoch nicht mit dem Wert $\varepsilon_{2,3}$ des eisengesättigten Oxyds übereinstimmen.

Wird für die Konstanz der Korrosionsstromdichte i_K in dem Potentialbereich von $\varepsilon_h = 1{,}0$ Volt bis zur beginnenden Sauerstoffentwicklung bei $\varepsilon_h = 1{,}65$ Volt ein Maximalwert von $\pm$ 10% angenommen[12], so ergibt sich auf Grund der p_H-Abhängigkeit der Korrosion[6] eine Konstanz von $\varepsilon'_{2,3}$ zu $\pm$ 3 mV im betrachteten Potentialbereich des Passiveisens. Dieses Ergebnis schließt nicht eine Abweichung $\Delta\varepsilon_{2,3} = \varepsilon'_{2,3} - \varepsilon_{2,3}$ aus. Es besagt nur, daß auch $\Delta\varepsilon_{2,3}$ auf $\pm$ 3 mV im untersuchten Potentialbereich konstant sein muß.

Das Ergebnis der vorliegenden Diskussion ist also, daß die Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ im Innern des Passiveisens nur um einen bestimmten konstanten Betrag $\Delta\varepsilon_{2,3}$ von der Potentialdifferenz $\Delta\varepsilon$ abweichen kann. Die Untersuchungen und Ergebnisse über die Feldstärke innerhalb der Schicht[3] und die Stromdichteabhängigkeit von dieser Feldstärke[3] stehen mit dieser Auffassung im Einklang. Es zeigt sich jedoch aus diesen Versuchen, daß $\Delta\varphi$ der wesentlichste Anteil von $\Delta\varepsilon$ sein muß.

b) Flade-Potential und Korrosion.

1. Das Passivpotential bei Stromlosigkeit.

In der bereits genannten früheren theoretischen Arbeit[1], in der die Gründe für das Auftreten einer Potentialdifferenz innerhalb der Passivschicht bei Stromfluß dargelegt wurden, ist auch behauptet worden,

[11] U. F. Franck und K. Weil, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 814; auch K. J. Vetter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 274.

[12] Die Messungen von U. F. Franck und K. Weil[11] sind sicherlich genauer.

daß eine derartige Potentialdifferenz im stromlosen Fall allein auf Grund des Vorliegens einer Korrosion auftreten muß und damit auch bei Stromlosigkeit zu einer Abweichung $\Delta\varepsilon$ des Passiveisenpotentials vom theoretischen Wert auftreten sollte. Diese Behauptung trifft nur bei Gegenwart eines Redoxsystems im Elektrolyten zu, das somit Elektronen vom Oxyd übernehmen kann. Hierdurch ist die Erreichung eines stationären Zustandes des Passivoxyds mit stationärer Schichtdicke, die vorausgesetzt wurde, erst möglich. Allgemein ist aber bei Stromlosigkeit auch bei Vorliegen einer Korrosion das Auftreten einer Potentialdifferenz $\Delta\varepsilon$ ohne weitere Zusatzannahmen nicht zu fordern, worauf mich dankenswerterweise K. Weil[13] aufmerksam machte. Es soll daher hier noch einmal der stromlose Fall in redoxsystemfreiem Elektrolyten behandelt werden.

Zunächst muß etwas über die Strombilanz bei Stromfluß gesagt werden. Da Elektronen von einem redoxsystemfreien Elektrolyten nicht aufgenommen oder abgegeben werden können[4], ist ein Elektronenstrom trotz der guten Elektronenleitfähigkeit[14] nicht möglich. Der gesamte im äußeren Stromkreis gemessene Strom i muß daher, abgesehen von einem kapazitiven Verschiebungsstrom, als Ionenstrom durch die Oxydschicht gehen. Hiervon unabhängig gehen Eisenionen im Korrosionsvorgang mit der Korrosionsäquivalentstromdichte i_K in Lösung. Die Differenz $i - i_K$ wird für den Schichtaufbau ($i - i_K > 0$) bzw. Schichtabbau ($i - i_K < 0$) verwendet. Nur bei $i - i_K = 0$ bleibt eine stationäre Schichtdicke bestehen. Der Strom $i - i_K$ bewirkt dann durch die Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt einen elektrochemischen Umsatz nach der Bruttoreaktionsgleichung $H_2O \rightarrow 2\,H^+ + O^{2-}$ bei $i - i_K > 0$ und $2\,H^+ + 0^{2-} \rightarrow H_2O$ bei $i - i_K < 0$.

Bei einem äußeren Strom $i = 0$ kann somit kein Ionenstrom durch die Oxydschicht hindurchgehen. Hierbei soll zunächst von einem kapazitiven Verschiebungsstrom abgesehen werden. Auch die Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt kann von keinem Gesamtstrom durchsetzt werden. Da aber die Eisenionenkorrosion trotzdem mit i_K weiterläuft, muß ein entgegengesetzter gleichgroßer O^{2-}-Ionenstrom nach $O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O$ ebenfalls die Phasengrenze passieren, so daß der Gesamtstrom Null bleibt. Die letzten beiden Vorgänge zusammengenommen bedeuten aber eine neutrale Oxydauflösung mit dem

[13] Gelegentlich einer Diskussion in Göttingen Max-Planck-Institut für physikalische Chemie.

[14] K. J. Vetter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 274.

Stromäquivalent i_K. Dieser Vorgang ist eine reine Oberflächenangelegenheit.

Da kein Ionenstrom durch die Schicht bei $i = 0$ fließen darf, muß das gesamte Potentialgefälle $\Delta\varphi$ in der Schicht zusammenbrechen. $\Delta\varphi = 0$ hat $\Delta\varepsilon = 0$ (und auch $\Delta\varepsilon_{2\,3} = 0$) zur Folge. Es müßte daher das Potential des Passiveisens auf das reversible Potential ε_k der Reaktion $FeO_{n/2} + \frac{n}{2} H_2 \rightleftharpoons Fe + \frac{n}{2} H_2O$ für das vorhandene Passivoxyd zurückgehen.

$\Delta\varepsilon = 0$ und $\Delta\varphi = 0$ sind aber erst erreicht, wenn die Passivschicht durch die ganze Dicke hindurch bis an die Oberfläche Oxyd/Elektrolyt mit Eisen gesättigt ist, was zuvor bei höherem Potential $\Delta\varepsilon > 0$ nicht der Fall war. Mit der Geschwindigkeit dieses Ausgleiches der Konzentrationen im Oxyd wird daher das Potential zusammenbrechen. Dieser Ausgleich der Konzentrationen muß innerhalb des Oxyds durch einen Ionenstrom geschehen, der durch einen gleichgroßen Elektronenstrom bis auf die Raumladungen zu $i = 0$ kompensiert werden muß. Die Geschwindigkeit des Potentialzusammenfalls wird daher von der Ionenbeweglichkeit abhängen, die beim Erreichen kleinerer Feldstärken und damit Potentialen exponentiell[5] kleiner wird. Der Ausgleichsvorgang wird nach anfänglich schnellem Verlauf schließlich nur noch sehr langsam vor sich gehen und praktisch auf einem gewissen Potentialwert stehen bleiben, wie es experimentell die Ausschaltkurven auch zeigen. Die Zeitdauer und der zeitliche Potentialabfall kann allerdings theoretisch noch nicht erfaßt werden, da die Konzentrationen der Überschußionen im Oxyd nicht bekannt sind.

Dieser Ausgleichsvorgang wird jedoch durch die Korrosion, die sich in einer Schichtauflösung bei Stromlosigkeit äußert, scheinbar unterstützt, da hierdurch die am stärksten an Eisen untersättigten Oberflächenschichten des Oxyds abgelöst werden und die nicht so stark untersättigten inneren Teile der Passivschicht an die Oberfläche kommen und das Potential bestimmen.

2. Probleme um die Deutung des Flade-Potentials[15].

Im vorangehenden Abschnitt b 1 wurde ausgeführt, daß das Potential nach Ausschalten eines anodischen Stromes auf das Potential ε_k zurückgehen würde, das der Bruttoreaktion $FeO_{n/2} + \frac{n}{2} H_2 \rightleftharpoons Fe + \frac{n}{2} H_2O$

[15] F. Flade, Z. physik. Chem. **76** (1911) 513.

entspricht. Als Folge eines kathodischen Außenstromes oder von Lokalströmen nach Lochbildung im Oxyd könnte dann dieses Potential unterschritten werden. Hierbei würde dann ein kathodischer Ionenstrom im Oxyd möglich, der die genannte Reaktion in Richtung nach rechts, also Oxydreduktion ablaufen ließe. Das Flade-Potential[15] wäre dann das der obigen Reaktion entsprechende Gleichgewichtspotential. Es könnte sich daher nicht um ein normales Eisenoxyd FeO, Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 handeln, da sich für diese Oxyde, worauf schon K. F. Bonhoeffer[16] hinwies, um 0,63 Volt zu niedrige Werte errechnen. Es müßte sich um ein wesentlich energiereicheres unbekanntes Eisenoxyd handeln. Diese Erklärung ist unbefriedigend, auch wenn man ein eventuell durch die Gitterstruktur des Unterlageeisens weitgehend verzerrtes bekanntes Oxyd annehmen sollte.

Der Reduktionsvorgang müßte hierbei in einem Zurückwandern der Eisenionen zum Eisen oder der Sauerstoffionen zum Elektrolyten bestehen. Diese Vorgänge sollten wiederum größere Feldstärken benötigen und würden eine ganz wesentlich größere Polarisation des ε_k-Potentials erwarten lassen.

Eine andere Deutung des Flade-Potentials ist nur unter Hinzunahme eines in den bisherigen Vorstellungen noch nicht enthaltenen Effektes möglich, wenn man an einem der bekannten Eisenoxyde als Passivschicht bildende Substanz festhalten will. Hier wäre z. B. die Möglichkeit, daß bei Erreichen des Flade-Potentials von höheren Werten aus die Rückbildung des Oxyds nicht reversibel abläuft, sondern vielleicht die Korrosion mit fallendem Potential in ihrer Geschwindigkeit stark anwächst. Eine Entscheidung, welche der beiden Auffassungen die richtige ist, kann zur Zeit noch nicht getroffen werden[17].

Für wertvolle und fördernde Diskussionen über dieses Thema möchte ich den Herren Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer und Prof. Dr. W. Schottky sowie Dr. U. F. Franck und Dr. K. Weil vielmals danken.

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft[18], Berlin-Dahlem.

[16] K. F. Bonhoeffer, H. Beinert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 536, spez. S. 542.

[17] Als Ergebnis einer Diskussion mit Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Dr. U. F. Franck und Dr. K. Weil in Göttingen.

[18] Vormals Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 175—191 (1955).

Zur Passivität des Eisens in neutralen und schwach sauren Lösungen.

Von

K. G. Weil[1] und K. F. Bonhoeffer.

Mit 10 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 2. 2. 1955.)

Es wurden Versuche über den passiven Zustand des Eisens in Lösungen, deren p_H von 2 bis 6 variierte, durchgeführt. Dabei ergaben sich für die Passivierung die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie sie U. F. Franck in Schwefelsäure gefunden hatte. Die Befunde über das Verhalten im Passivzustand selbst stellen eine Bestätigung der von U. F. Franck und K. G. Weil in Schwefelsäure gefundenen Zusammenhänge dar.

Für die Aktivierung in neutralen Lösungen wurden dagegen Beobachtungen gemacht, die zeigen, daß die Verhältnisse hier anders liegen, als in sauren Lösungen. Insbesondere tritt die Ausbreitung der Aktivitätswellen über eine passive Elektrode nicht auf. Diese Beobachtung wird durch das Auftreten eines Mischoxydes bei der Aktivierung in neutralen Lösungen gedeutet. Dadurch verschwinden die hohen Potentialdifferenzen, die sonst auf einer teilweise aktivierten Elektrode auftreten. Diese Deutung, im Verein mit der sehr viel geringeren Korrosion des passiven Eisens in neutralen Lösungen erklärt die erheblich höhere Stabilität des Passivzustandes, verglichen mit dem Zustand in sauren Lösungen.

Unter Einwirkung eines hinreichend starken Oxydationsmittels oder anodischen Stromes geht Eisen in den passiven Zustand über. Dieser Zustand wird bekanntlich dadurch hervorgerufen, daß das passive Eisen mit einer sehr dünnen Oxydschicht lückenlos bedeckt ist. Die Eigenschaften der Schicht, insbesondere ihre Bildungs- und Abbaugesetze sind in den letzten Jahren Gegenstand einer zusammenhängenden Reihe von Arbeiten gewesen[2–8], die sich aber nur mit den

[1] K. G. Weil, Dissertation, Göttingen 1954.

[2a] H. Beinert und K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. 47 (1941) 441.

[2b] U. F. Franck, Z. Naturforsch. 4a (1949) 378.

[3] U. F. Franck und K. Weil, Z. Elektrochem. 56 (1952) 814.

[4] K. F. Bonhoeffer und K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 196 (1950) 142, dort ist weitere Literatur angegeben.

Verhältnissen in sauren Lösungen befaßten. Das für die Praxis bedeutsame Verhalten des passiven Eisens in Lösungen geringer Acidität wurde in diesen Arbeiten hingegen nicht behandelt. Es erschien deswegen angebracht zu prüfen, inwieweit die in diesen Arbeiten gewonnenen Ergebnisse auf das Verhalten des passiven Eisens in neutralen Lösungen zutreffen. Es war insbesondere zu untersuchen, ob bei Änderung der Acidität der Lösungen qualitativ neue Erscheinungen auftreten. Infolgedessen wurden im p_H-Bereich von 2,0 bis 6,0 die Vorgänge bei der Passivierung des Eisens, das Verhalten im Passivzustand selbst und schließlich der Ablauf der Aktivierung untersucht. Alle Versuche beschränkten sich auf das Verhalten des Eisens in redoxsystemfreien Lösungen, in denen also nur ein von außen zugeführter Strom zur Erzeugung und Erhaltung des Passivzustandes diente.

Experimentelles.

Bei allen Versuchen wurde Carbonyleisen der Firma Vakuumschmelze Hanau benutzt. Die Elektroden wurden nach dem bei U. F. Franck und K. G. Weil[3] angegebenen Verfahren hergestellt, die Elektrodenoberfläche betrug in der Regel 25 cm², nur bei den Aktivierungsversuchen wurden gelegentlich Drahtelektroden mit einer Gesamtfläche von 0,3 cm² verwandt.

Als Kathode diente ein großes Platinnetz, das die Anode ringförmig umgab. Das Potential wurde mit Hilfe einer Haber-Luggin-Kapillare gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen, wobei als Meßgerät ein Gleichspannungsverstärker der Firma Dr. B. Lange mit einer Empfindlichkeit von 2 mA/V diente.

Während der Messungen wurde stets reinster Stickstoff mit konstanter Geschwindigkeit durch die Meßzelle geleitet, dadurch wurde einmal gewährleistet, daß die Lösung frei von Sauerstoff blieb, während andererseits dadurch für eine einigermaßen gleichmäßige Rührung gesorgt wurde.

Besondere Aufmerksamkeit verdiente bei diesen Versuchen der Elektrolyt. Er mußte ein Puffersystem enthalten, das den p_H konstant hielt, ohne darüber hinaus mit der Eisenelektrode zu reagieren. Aus diesem Grunde schieden z. B. phosphathaltige Puffer, die sonst wegen des großen von ihnen überstrichenen p_H-Bereiches sehr günstig gewesen wären, von vorherein aus. Sie bilden bekanntlich mit dem Eisen schwerlösliche Deckschichten, die einen sehr wirksamen Oberflächenschutz darstellen.

Geeignet für unsere Zwecke schienen die Phthalatpuffer nach Clark und Lubbs zu sein, in denen die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzt wurde. Sie gestatten, den p_H-Bereich von 2 bis 6 zu überstreichen. Allerdings bilden die

[5] K. F. Bonhoeffer und U. F. Franck, Z. Elektrochem. **55** (1951) 180.
[6] K. J. Vetter, Z. Elektrochem. **55** (1951) 274.
[7] K. J. Vetter, Z. physik. Chem. **202** (1953) 1.
[8] K. J. Vetter, Z. Elektrochem. **58** (1954) 230.

Phthalationen Komplexe mit dem dreiwertigen Eisen. Diese fallen aber nicht aus oder bleiben an der Oberfläche haften, sondern bleiben als Kolloide in der Lösung.

Die Passivierung.

Bekanntlich kann man Eisen passivieren, indem man es in einer elektrolytischen Zelle mit einer hinreichend großen Stromdichte polarisiert. Dabei bedeckt es sich nach einer von W. J. Müller[9] entwickelten Vorstellung zunächst teilweise mit einer isolierenden Deckschicht, in deren Poren die wahre Stromdichte ansteigt.

Entsprechend der Stromdichte-Potentialkurve des aktiven Eisens steigt das Elektrodenpotential in diesen Poren an, bis schließlich als neuer Elektrodenprozeß die Bildung des Passivoxyds beginnen kann. Dieses breitet sich nun unter Abstoßung der isolierenden Schicht über die ganze Elektrodenfläche aus. Eine quantitative Durchführung dieses Gedankenganges von U. F. Franck[2b] liefert als Zusammenhang zwischen passivierender Stromdichte und der zur Passivierung erforderlichen Flußzeit dieses Stromes die Beziehung

$$(I - I_0)\,\tau_p = K. \qquad (1)$$

I = Passivierungsstromdichte, bezogen auf die geometrische Oberfläche.

I_0 = Äquivalentstromdichte der Korrosion der isolierenden Deckschicht. (Wegen des Begriffs der Äquivalentstromdichte siehe K. F. Bonhoeffer und U. F. Franck[5].)

τ_p = Flußzeit des Stromes bis zum Einsetzen der Passivierung.

Abb. 1 zeigt nun den Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der reziproken Passivierungszeit für die p_H-Werte 6, 5, 4 und 3, der sich aus unseren Messungen ergibt. Man sieht, daß die Gesetzmäßigkeit (1) in all diesen Fällen gut erfüllt ist. Die Werte der Größen K und J_0 sind allerdings erheblich von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig, besonders im stärker sauren Gebiet.

Da I_0 der Korrosion der isolierenden Deckschicht entspricht, so ist die Zunahme von I_0 mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration ohne weiteres einleuchtend. Die Größe K gibt nach U. F. Franck die Elektrizitätsmenge an, die in der porösen isolierenden Schicht gespeichert sein muß, ehe die Bildung der Passivschicht einsetzt. Eine Änderung dieses Wertes mit dem p_H in der angegebenen Richtung bedeutet

[9] W. J. Müller, Z. Elektrochem. **30** (1924) 401; Wiener Monatsh. **48** (1927) 559.

also, daß die Passivierung in Lösungen geringerer Wasserstoffionenkonzentration unter Mitwirkung dünnerer isolierender Schichten erfolgt als in sauren Lösungen.

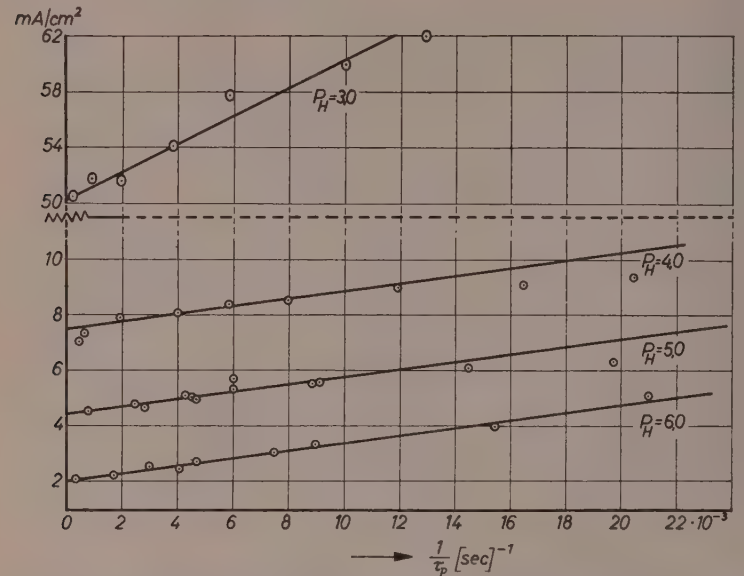


Abb. 1. Zusammenhang zwischen passivierender Stromdichte und reziproker Passivierungszeit in Phthalatpuffern verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.

Tabelle 1.

p_H	I_0	K
6,0	2,0 mA/cm²	0,13 Coul/cm²
5,0	4,4 mA/cm²	0,13 Coul/cm²
4,0	7,5 mA/cm²	0,13 Coul/cm²
3,0	50 mA/cm²	1,0 Coul/cm²
(0,3	200 mA/cm²	1,8) Coul/cm²

(Die Werte der untersten Spalte sind zum Vergleich angegeben und stammen aus einer Arbeit von U. F. Franck[2b].)

Das Verhalten im Passivzustand.

K. J. Vetter[6] konnte zeigen, daß die passivierende Deckschicht das Eisen im Passivzustand lückenlos bedeckt. Sein Verhalten wird

also im wesentlichen von den Eigenschaften dieser Schicht bestimmt sein. Folgende am passiven Eisen in sauren Lösungen festgestellte Eigenschaften verdienen dabei besondere Beachtung:

1. Die Passivschicht ist ein Elektronenleiter. (Es stellen sich Redoxpotentiale am passiven Eisen ein, auch kann Sauerstoff am passiven Eisen abgeschieden werden, was nur möglich ist, wenn die dazu benötigten Elektronen durch die Schicht angeliefert werden können.)
2. Sie korrodiert im sauren Elektrolyten mit einer in weiten Grenzen vom Elektrodenpotential unabhängigen Geschwindigkeit[3].
3. Ihre Dicke ist eine Funktion des Elektrodenpotentials in dem Sinne, daß sie um so dicker ist, je höher dieses Potential ist[3].

Darüber hinaus wurde in einer früheren Arbeit[3] festgestellt, daß bei Potentialen, bei denen noch kein Sauerstoff abgeschieden wird, der im stationären Zustand durch die Elektrode fließende Strom der Korrosion der Passivschicht äquivalent ist. Zur Untersuchung der Korrosionsverhältnisse empfiehlt sich also bei unserem System, bei dem die chemisch-analytische Methode wegen der außerordentlich geringen Auflösungsgeschwindigkeit versagt, die Untersuchung der stationären Stromdichte-Potentialkurve.

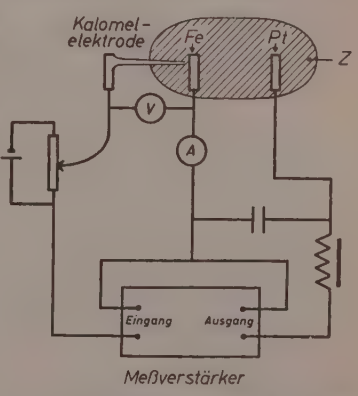


Abb. 2. Schematischer Aufbau des Potentiostaten.

Diese Untersuchung wurde nach der sogenannten potentiostatischen Methode durchgeführt, die darin besteht, daß man ein festes Potential an der Elektrode vorgibt und die Einstellung des Stromes abwartet.

Zur Aufrechterhaltung des Potentials an der Elektrode diente eine Rückkopplungs-Schaltung, die schematisch in Abb. 2 wiedergegeben ist. Die Spannung der Kette: Passive Eisenelektrode/Kalomelelektrode befindet sich in Reihe mit einer entgegengesetzt gerichteten zeitlich konstanten Wahlspannung E_0. Die Differenz dieser beiden Spannungen ΔE lag am Eingang eines Gleichspannungsverstärkers. Am Ausgang des Verstärkers liegt die aus der Eisenelektrode und der Platinkathode gebildete elektrolytische Zelle Z. In diesem Kreise fließt jetzt ein Strom, der um so größer ist, je größer ΔE am Eingang des

Verstärkers ist. ΔE stellt sich nun so ein, daß gerade der Strom fließt, der der Strom-Spannungsbeziehung der Eisenelektrode entspricht. Bei hinreichend hohem Verstärkungsfaktor entsprechen aber kleinen Änderungen von ΔE große Änderungen des Stromes, so daß in der Tat während der Einstellzeit des Stromes das Elektrodenpotential am Eisen praktisch konstant bleibt. Da der Absolutwert des Stromes in unserem Falle immer klein war, konnte als Verstärker direkt der Gleichspannungsmeßverstärker der Firma Dr. B. Lange, der eine Steilheit von 10 mA/V besitzt, benutzt werden, allerdings mußte der Ausgangsstrom noch durch eine Siebkette geleitet werden, um den gleichgerichteten Wechselstrom, den diese Verstärkertypen liefern, noch weiter zu glätten.

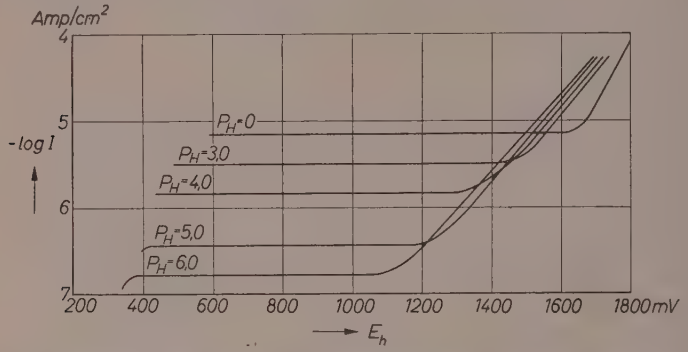


Abb. 3. Stationäre Stromdichte-Potentialkurven des passiven Eisens in Phthalatpufferlösungen in halblogarithmischer Darstellung. (Die Kurve für $p_H = 0$ wurde in Schwefelsäurelösung gemessen.)

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse für die stationäre Stromdichte-Potentialkurve für die p_H-Werte 3, 4, 5 und 6, sowie die in einer früheren Arbeit[3] angegebene entsprechende Kurve für $p_H = 0{,}3$ (verdünnte Schwefelsäure). Die Übereinstimmung des Kurventyps aller dieser Kurven ist ohne weiteres ersichtlich. Das gestattet die seinerzeit gegebene Deutung des horizontalen Teiles dieser Kurve auch für die neu hinzugekommenen p_H-Werte anzunehmen, die Stromdichte im horizontalen

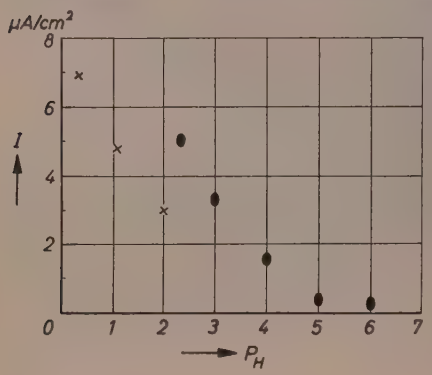


Abb. 4. p_H-Abhängigkeit der Korrosionsäquivalentstromdichte, Punkte: in Phthalatpufferlösungen, Kreuze: in Schwefelsäurelösungen.

Teil also als Äquivalentstromdichte der Korrosion der Passivschicht zu interpretieren. In der Abb. 4 sind die so ermittelten Werte der Korrosion gegen den Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration der betreffenden Lösung aufgetragen. Dabei geben die Punkte Messungen wieder, die in Phthalatpufferlösungen aufgenommen wurden, während mit Kreuzen solche Werte bezeichnet sind, die in Schwefelsäure verschiedener Konzentration erhalten wurden. Es ist deutlich, daß die in den verschiedenen Lösungen gemessenen Werte auf verschiedenen Kurvenzügen liegen, was beweist, daß nicht die Wasserstoffionenkonzentration allein für die Korrosion maßgeblich ist. Es erscheint denkbar, daß die Fähigkeit der Phthalatpufferlösung, mit den Eisenionen Komplexe zu bilden, für die erhöhte Korrosion in diesem Medium verantwortlich ist.

Auffällig an der Abb. 4 sind die bei den p_H-Werten 5 und 6 aufgenommenen Punkte. Unter Zugrundelegung des Löslichkeitsproduktes des $Fe(OH)_3$ von 10^{-38} $(\text{mol/l})^4$ errechnet sich die Zeit, innerhalb derer sich der Elektrolyt (0,5 Liter) bei den angegebenen Korrosionen an Fe^{+++} sättigen müßte zu

$$t = 3 \cdot 10^{-4} \text{ sec } (p_H = 6) \quad \text{bzw.} \quad t = 3 \cdot 10^{-1} \text{ sec } (p_H = 5).$$

Es müßte also sofort Sättigung eingetreten sein. Daß man dennoch bei diesen p_H-Werten über lange Zeiten (die Messungen wurden über 24 Stunden durchgeführt) einen endlichen Wert der Korrosion findet, beweist, daß das Passivoxyd nicht mit $Fe(OH)_3$ im Gleichgewicht sein kann. Da man aber bei längeren Versuchen das $Fe(OH)_3$ als flockigen Niederschlag in der Lösung beobachten kann, muß man annehmen, daß sich die Auflösungsreaktion über das Fe^{+++}-Ion als in diesem Falle instabiles Zwischenprodukt abspielt:

$$\text{Passivoxyd} \rightarrow (Fe^{+++}) \rightleftharpoons Fe(OH)_3. \qquad (2)$$

Versucht man, in den nahezu neutralen Lösungen die Korrosionsbeeinflussung durch Cl^--Ionen zu messen, stellt man, wie auch in sauren Lösungen, eine starke Zunahme der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Cl^--Ionen fest. Wegen der großen Neigung der Elektrode zu Potentialschwingungen, wie sie auch für das System: Anodisch passiviertes Eisen in Cl^-haltiger Lösung nach den Untersuchungen von K. F. Bonhoeffer und U. F. Franck[5] zu erwarten sind, konnte diese Zunahme aber nicht quantitativ verfolgt werden. Interessant ist die Feststellung, daß eine passive Eisenelektrode, die sich einige Zeit in einer Cl^--haltigen Lösung befunden hat, deutliche Anzeichen von Lochfraß zeigt. Dieser läßt sich hier besonders gut beobachten, da sich an den Stellen, an denen die Passivschicht verletzt zu sein scheint, braune Kriställchen von

Eisenoxyd bilden, die als kleine Spitzen aus der sonst ganz ebenen Metallfläche herausragen. Dieser Befund läßt die lokale Natur des Angriffs der Cl^--Ionen deutlich erkennen.

Die potentiostatische Methode gibt nicht nur Aussagen über den stationären Zustand. Verringert man z. B. das Elektrodenpotential plötzlich um ein bestimmtes Intervall, etwa 100 mV, beobachtet man einen zeitlichen Verlauf des Stromes, wie er schematisch in der Abb. 5 wiedergegeben ist. Man erkennt deutlich, daß der Strom einem Endwert zustrebt, der mit dem Anfangswert identisch ist, wie es der

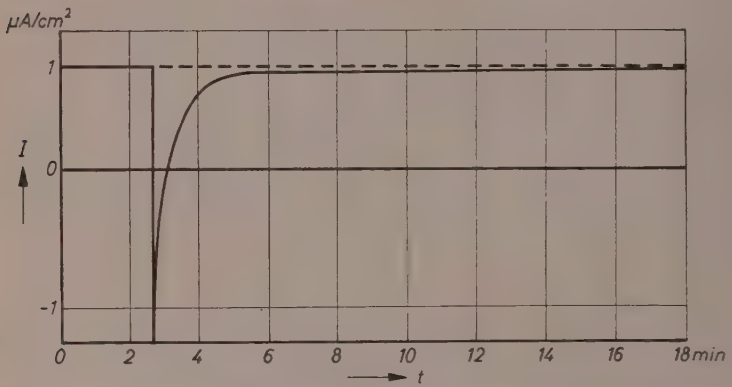


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf des Stromes nach einer Potentialänderung von — 100 mV (in Phthalatpufferlösung, $p_H = 6$).

horizontale Verlauf der Stromdichtepotentialkurve für den stationären Fall auch fordert. Während der Einstellzeit, die sich über Stunden hinzieht, fließt aber ein geringerer Strom. Zu dieser Zeit werden also die Verluste, die die Passivschicht durch Korrosion erleidet, nicht vollständig kompensiert. Insgesamt resultiert also eine Verringerung der Schichtdicke nach Verkleinerung des Elektrodenpotentials. Allerdings erfolgt das Einmünden des Stromes in den stationären Endwert so langsam, daß es experimentell nicht möglich ist, die Funktion $I_{stat} - I(t)$ zu integrieren, so daß also aus diesen Messungen keine quantitativen Rückschlüsse auf die Schichtdickenänderung gezogen werden können. Das einzige, was ausgesagt werden kann, ist, daß es mindestens $4 \cdot 10^{-4}$ Coul/cm² sind, die pro 100 mV Potentialänderung bei $p_H = 6$ aus der Schicht abgebaut werden. Der inverse Stromverlauf läßt sich nach einer Erhöhung des Potentials beobachten.

Die Aktivierung.

Seit den Arbeiten von F. Flade[10] ist bekannt, daß die Aktivierung des passiven Eisens stets bei Unterschreiten eines definierten Potentialwertes erfolgt. U. F. Franck[2b] bestimmte die Lage dieses Potentials und seine p_H-Abhängigkeit genauer und fand dafür

$$E_F = 0{,}580 - 0{,}058\, p_H \text{ Volt}. \qquad (3)$$

Diese Gleichung konnte auch in unseren Versuchen bis zu $p_H = 6$ herauf bestätigt werden. Trotzdem zeigte sich aber, daß der Verlauf der Aktivierung in einzelnen Zügen prinzipiell verschieden von dem aus den sauren Lösungen bekannten Verlauf war. Zu den charakteristischsten Eigenschaften des passiven Eisens in sauren Lösungen gehört ja die Labilität des Passivzustandes, die ihre Ursache in der Fähigkeit des blanken Eisens hat, durch eine Lokalelementreaktion die Oxydschicht zu reduzieren. Wird an einer Stelle die Oxydhaut zerstört und das Metall freigelegt, wirkt dieses als Reduktionsmittel auf das umgebende Oxyd und führt so autokatalytisch die Aktivierung der gesamten Probe herbei. Daß dieses in neutraler Lösung nicht mehr der Fall ist, verdeutlicht folgender Versuch:

Berührt man ein in Phthalatpufferlösung vom $p_H = 6$ befindliches, durch den aus Abb. 4 ersichtlichen Korrosionsäquivalentstrom im Passivzustand erhaltenes Eisenblech mit einem Zinkstab, sinkt das Potential rasch ab, unterschreitet das Flade-Potential und nähert sich dem Aktivwert in dieser Lösung. Entfernt man nun den Zinkstab vor Erreichen dieses Wertes, beginnt das Potential sogleich wieder anzusteigen und erreicht bzw. überschreitet das Flade-Potential. Es werden also bei der Reduktion durch das Zink keine Stoffe gebildet oder Stellen freigelegt, die die Aktivierung, wie es in der sauren Lösung der Fall ist, fortzuführen vermögen. Um die Ursachen dieses abweichenden Verhaltens zu klären, wurde die Aktivierung nach drei verschiedenen Verfahren genauer untersucht.

a) Die Ausschaltaktivierung.

Unter Ausschaltaktivierung versteht man den Aktivierungsvorgang, der sich abspielt, wenn man den anodischen Strom, der die Passivität aufrecht erhält, abschaltet. In sauren Lösungen tritt bei diesen Versuchen das Flade-Potential als je nach der Vorbehandlung

[10] F. Flade, Z. physik. Chem. **76** (1911) 513.

mehr oder weniger ausgeprägter Haltepunkt im Potential-Zeitdiagramm deutlich hervor, während nach Unterschreiten dieses Wertes das Potential sprunghaft auf das Aktivpotential übergeht. Anders in neutraler Lösung. Wie man aus Abb. 6 ersehen kann, kann hier von einem deutlichen Haltepunkt nicht gesprochen werden. An Stelle eines Haltepunktes beobachtet man ein ganzes Potentialintervall, das

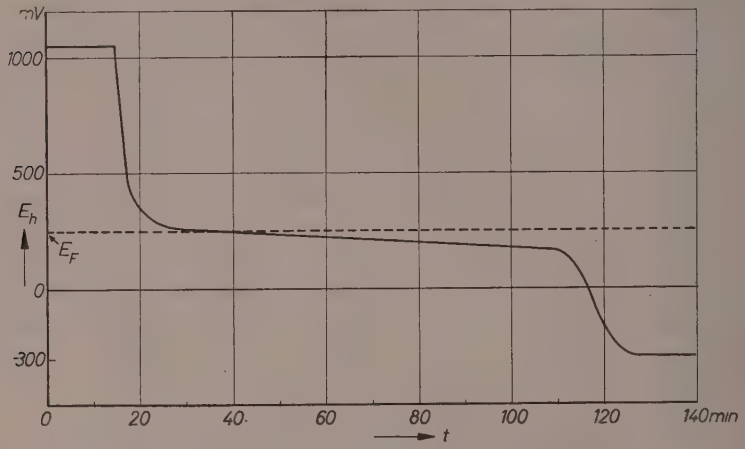


Abb. 6. Potential-Zeitverlauf bei der Ausschaltaktivierung, Phthalatpufferlösung, $p_H = 6$.

sehr langsam durchlaufen wird, während der erste und der abschließende Teil der Aktivierung rascher verlaufen. Der gesamte Aktivierungsprozeß benötigt etwa 1 bis 2 Stunden, im Gegensatz zu den Sekunden bis Minuten, die sich in verdünnter Schwefelsäure beobachten lassen.

Die geringere Geschwindigkeit des Aktivierungsvorganges läßt sich auf die sehr viel langsamere Auflösung der Passivschicht zurückführen. Solange die ganze Elektrodenfläche mit Oxyd bedeckt ist, kann der Oxydabbau an der isolierten Elektrode nur durch diese Auflösung erfolgen. Allerdings bleibt zunächst unverständlich, warum dieser Abbauprozeß nicht bei konstantem Potential stattfindet.

b) Galvanostatische Aktivierung.

Schneller läßt sich die Aktivierung erreichen, wenn man einen kathodischen Strom durch die Elektrode schickt, der das Passivoxyd reduziert. Abb. 7 zeigt den zeitlichen Verlauf des Potentials während

der Aktivierung durch einen solchen Strom in 1 n Phosphorsäure. (Dieses Oszillogramm stammt aus nicht veröffentlichten Versuchen von P. Faber.) Es ist deutlich zu sehen, daß die Aktivierung hier, also in stark saurer Lösung, bei konstantem Potential erfolgt, wie man es erwarten darf, wenn der Aktivierungsvorgang nichts anderes darstellt, als die Reduktion eines Oxydes konstanter Zusammensetzung[11].

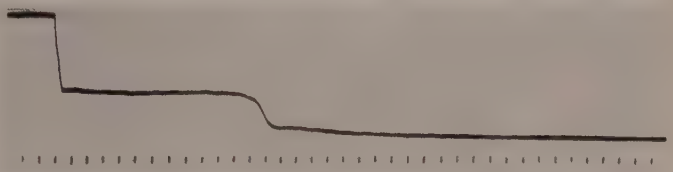


Abb. 7. Potential-Zeitverlauf bei der Aktivierung durch kathodischen Dauerstrom, 1 *n* Phosphorsäure (P. Faber).

Bei unseren Versuchen wurde etwas anders vorgegangen. Statt des kathodischen Dauerstromes wurden einzelne Rechteckimpulse mit verschiedenen Stromstärken und Impulslängen auf die Elektrode gegeben und das Potential während und nach der Stromflußzeit registriert.

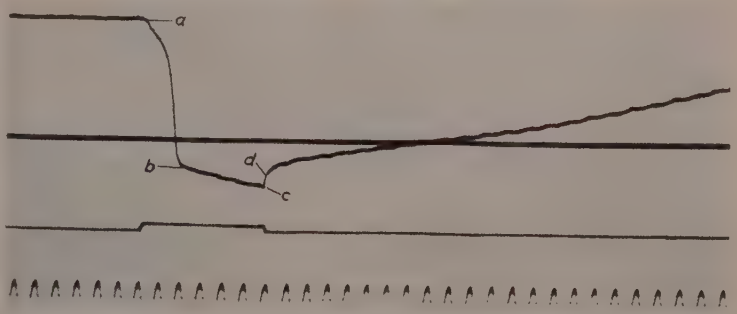


Abb. 8. Potential-Zeitverlauf während eines kathodischen Impulses, Phthalatpufferlösung $p_H = 6$.

Zur Erzeugung der Impulse diente ein Helmholtz-Pendel, das aber wegen des schwer zu vermeidenden Einschaltklirrs nicht direkt den Stromkreis schloß und öffnete, sondern als ersten Schaltvorgang die Sperrspannung an einem Thyratron abschaltete, so daß die Röhre zündete. Der Anodenstrom der Röhre

[11] Dabei ist vorausgesetzt, daß bei kathodischer Belastung wegen der dann wirksam werdenden Elektronenleitfähigkeit des Oxydes kein meßbarer Spannungsabfall in der Schicht selbst auftritt.

floß solange durch die Elektrode, bis das Helmholtz-Pendel die Anodenspannung der Röhre abschaltete. So konnten sehr saubere Rechteckimpulse erzeugt werden, deren Länge mit einem geeichten Schleifenoszillographen gemessen wurden.

Abb. 8 zeigt den bei $p_H = 6$ gemessenen Potentialverlauf bei und nach einem kathodischen Impuls, der so groß war, daß er gerade noch nicht zur endgültigen Aktivierung der Elektrode führte. Die dicke schwarze Linie in dem Oszillogramm gibt den Wert des Flade-Potentials in der betreffenden Lösung an. Es sieht so aus, als ob

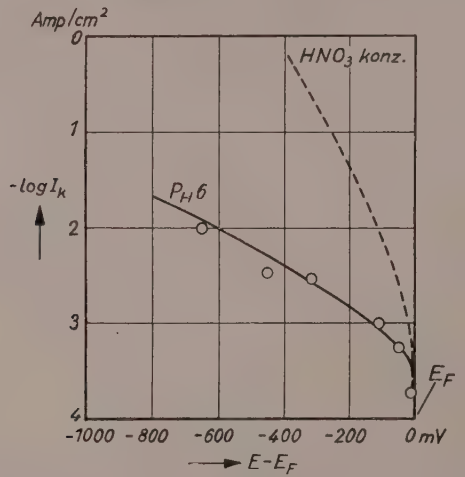


Abb. 9. Stromdichte-Potentialkurve der Oxydreduktion, — — — — in konz. HNO_3 (nach Vetter), ———— in Phthalatpufferlösung $p_H = 6$.

zwischen a und b im wesentlichen eine Doppelschicht entladen wird[12]. Bei b setzt die eigentliche Oxydreduktion ein, also wesentlich unterhalb des Flade-Potentials. Die Lage des zu b gehörigen Potentials hängt stark von der reduzierenden Stromdichte ab, wie aus Abb. 9 zu ersehen ist, auf der die Differenz $E_F - E(b)$ gegen die Stromdichte aufgetragen wurde. Diese Kurve stellt die Stromdichte-Potentialkurve der Oxydreduktion dar, die bereits früher von K. J. Vetter[13] in konzentrierter Salpetersäure gemessen wurde. Die von ihm erhaltene Kurve wurde zum Vergleich ebenfalls in die Abb. 9 eingezeichnet.

[12] Dabei ist auch der Ladungsausgleich innerhalb der Passivschicht eingeschlossen.

[13] K. J. Vetter, Z. Elektrochem. **55** (1951) 675.

Die wesentlich größere Polarisierbarkeit des FLADE-Potentials in der neutralen Lösung deutet auf eine Mitwirkung der H^+-Ionen bei der Aktivierung.

Zwischen *b* und *c* wird das Oxyd reduziert. Im Gegensatz zu der auf Abb. 7 wiedergegebenen Beobachtung findet dieser Vorgang nicht bei konstantem Potential statt. Bei *c* ist der Impuls zu Ende. Das Potential steigt zunächst ein Stück sprunghaft an, um dann unter der Einwirkung des sehr geringen anodischen Stromes, der während des ganzen Vorganges floß und zur Aufrechterhaltung der Passivität vor Einsetzen des Impulses diente, wieder anzusteigen. Das zu *d* gehörige Potential ist von $E(b)$ verschieden.

Durch Variation der reduzierenden Stromstärke kann man die Impulsgröße bestimmen, die gerade die Aktivierung herbeiführt. Dies geschah für die beiden Impulslängen von 90 und 200 msec. Übereinstimmend betrug diese Elektrizitätsmenge, wenn man vor der Aktivierung den stationären Passivzustand bei 1100 mV eingestellt hatte, etwa

$$4 \cdot 10^{-3}\ \text{Coul/cm}^2.$$

c) Potentiostatische Aktivierung.

Als potentiostatische Aktivierung wollen wir den Aktivierungsprozeß bezeichnen, der sich abspielt, wenn man vom Passivzustand ausgehend, das Potential mit Hilfe eines Potentiostaten auf einen Wert unterhalb des FLADE-Potentials bringt und den Stromverlauf beobachtet.

Ausgegangen wurde bei diesen Versuchen von dem stationären Zustand, der sich bei einem Potential von 450 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode, also etwa 200 mV oberhalb des FLADE-Potentials einstellt. Weiter oben ist bereits beschrieben worden, wie sich der Strom verhält, wenn man das Potential auf einen oberhalb von E_F liegenden Wert erniedrigt. Abb. 10 zeigt nun den Stromverlauf, wie man ihn erhält, wenn man das Potential auf 200 mV unterhalb E_F erniedrigt (obere Hälfte der Abb. 10). Die Stromstärke ändert sich während des Aktivierungsprozesses ganz erheblich, indem sie von negativen Werten langsam durch Null auf die dem Aktivzustand entsprechenden positiven Werte ansteigt.

Würde sich im Laufe der Reduktion weder die Zusammensetzung des Oxyds noch die Verhältnisse an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt ändern, müßte natürlich die Stromstärke, solange noch Oxyd die

Elektrode bedeckt, konstant sein. Ebenso müßte das Elektrodenpotential, wenn man kurzzeitig den Potentiostaten abschaltet, den Wert des Flade-Potentials annehmen. Hingegen beobachtet man, daß das Potential, das die Elektrode nach Abschalten des Potentiostaten annimmt, einen deutlichen Gang mit der Flußzeit des reduzierenden Stromes zeigt. Die untere Hälfte der Abb. 10 zeigt diese Abhängigkeit.

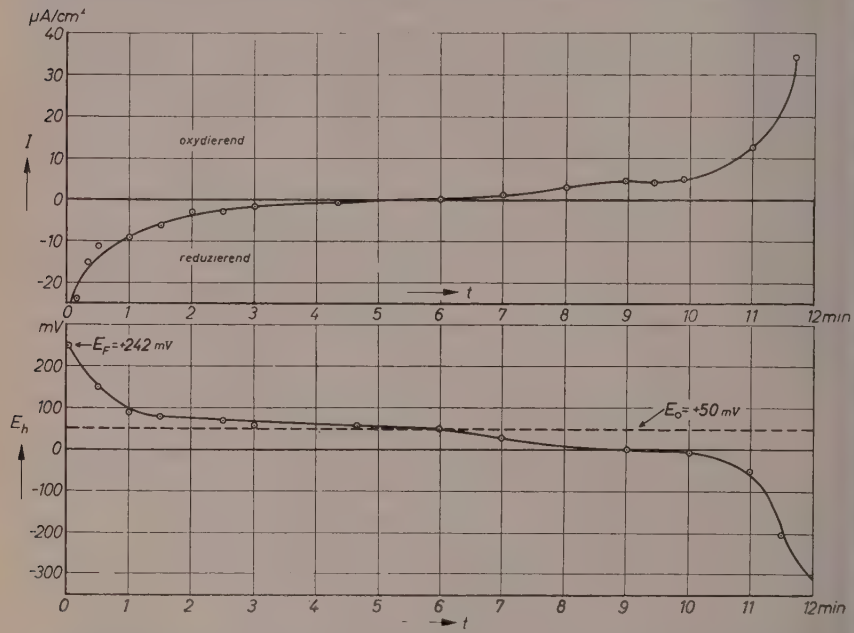


Abb. 10. Obere Hälfte: Zeitlicher Verlauf der Stromdichte bei der potentiostatischen Aktivierung. Untere Hälfte: – – – – durch den Potentiostaten aufgezwungenes Potential; ——— das sich bei kurzzeitigem Abschalten des Potentiostaten einstellende Potential.

Abszisse ist die Zeit seit Beginn der Reduktion, während als Ordinate das Potential aufgetragen ist, das sich einstellt, wenn man kurzzeitig den Außenstromkreis öffnet. (Das Potential wurde nach einer Abschaltzeit von 2 Minuten gemessen.)

Dieser Versuch zeigt, daß die Potentialänderung während der Aktivierung keine Konzentrationspolarisation im Elektrolyten sein kann, da eine solche nach dem Abschalten des Stromes nicht über eine Zeit von 2 Minuten erhalten geblieben wäre.

Von Interesse ist nun die Elektrizitätsmenge, die durch die Elektrode floß, während der Strom noch negativ war, also reduzierend wirkte. Diese hängt nämlich, wie Tab. 2 zeigt, von dem Potential ab, bei dem die Reduktion ausgeführt wurde. Sie ist um so größer, je tiefer das Potential liegt. Das läßt nur den Schluß zu, daß es nicht die gesamte Oxydmenge ist, die bei den Potentialen, die dicht unterhalb des FLADE-Potentials liegen, reduziert wird.

Tabelle 2.

$E - E_F$	Coul/cm²
— 50 mV	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
— 150 mV	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$
— 200 mV	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
— 300 mV	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$
— 400 mV	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$

Die durch die Elektrode fließenden Ströme hängen nur vernachlässigbar wenig von dem Widerstand im Stromkreis ab, sie werden also nur vom Elektrodenpotential bestimmt.

d) Diskussion der Aktivierungsversuche.

Die Aktivierung in sauren Lösungen stellt man sich so vor, daß entweder durch die Korrosion des Passivoxyds (im Falle der Ausschaltaktivierung) oder durch einen kathodischen Strom das Oxyd solange abgebaut wird, bis die ersten Löcher in der Schicht auftreten. Die dann einsetzende Lokalstromreaktion zwischen dem blanken Metall und dem Oxyd beseitigt schnell den Rest des Oxyds. Solange die Elektrode noch oxydbedeckt ist, bleibt das Elektrodenpotential konstant, finden also keine Änderungen der Zusammensetzung der Schicht oder der Konzentration der potentialbestimmenden Teilchen an der Phasengrenze statt. Demgegenüber stehen in den neutralen Lösungen folgende Beobachtungen:

1. Das Potential ändert sich im Verlauf der Reaktion.
2. Bei festgehaltenem Potential ändert sich die reduzierende Stromdichte.
3. Die Aktivierung breitet sich nach Entfernung der Aktivierungsursache nicht aus.
4. Die reduzierte Oxydmenge hängt vom Potential ab, bei dem reduziert wurde.

Wie soeben erwähnt wurde (Diskussion der in Abb. 10 dargestellten Ergebnisse), kann die Ursache für 1. nicht in einer Konzentrationsverschiebung der potentialbestimmenden Ionen im Elektrolyt liegen. Es bleibt daher zur Erklärung des Potentialverlaufes nur die Annahme, daß der Reduktionsprozeß eine Änderung der Zusammensetzung der Oxydschicht hervorruft. Wir möchten folgende Arbeitshypothese vorschlagen, die, soweit wir sehen, die Befunde in dem gesamten bisher untersuchten Aciditätsbereich zu deuten gestattet. Die Reduktion des Passivoxyds durch den kathodischen Strom führt primär nicht zu blankem Metall, sondern zu einem niederen Oxyd (z. B. zu *FeO*). Dieses niedere Oxyd löst sich in Säure viel schneller als das Passivoxyd. In sauren Lösungen führt daher die Reduktion über die Auflösung dieses niederen Oxyds zu blankem Metall und daher zu Lokalströmen zwischen bereits reduzierten und nichtreduzierten Stellen, welche die Wirkung des Außenstromes unterstützen. In schwach saurer oder neutraler Lösung bleiben dagegen die niederen Oxyde erhalten und bilden Mischoxyde mit den höheren Oxyden, bis diese durch den Außenstrom reduziert sind. Daher kommt es nicht zur Ausbildung von Lokalströmen und daher wird das Potential vom Fortschritt der Reduktion, d. h. von der Zusammensetzung des Mischoxyds abhängig. Wegen der verschiedenen Zusammensetzung der Mischoxyde, die im stationären Zustand bei verschiedenem Potential beständig sind, hängt dann zwangsläufig die Elektrizitätsmenge, die für die Reduktion gebraucht wird, von dem Potential ab, bis zu welchem man reduziert. Somit wird auch dieser Befund verständlich.

Aus der Abb. 10 ist ersichtlich, daß der Strom während der galvanostatischen Aktivierung sein Vorzeichen wechselt. Nach der oben beschriebenen Hypothese muß der Strom gerade dann gleich Null werden, wenn die Zusammensetzung des Oxyds dem angelegten Potential entspricht. Daß die Reaktion hier nicht beendet ist und der Strom wieder ansteigt, liegt an der Korrosion des Oxyds. Im stationären Zustand muß diese Korrosion, genau wie im Passivzustand, durch eine Oxydnachbildung kompensiert werden, die einen Teilchenstrom durch die Schicht erfordert. Wir können hier annehmen, ebenso wie es K. J. Vetter[8] für die Passivschicht getan hat, daß diese Wanderung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, das sich in der Schicht aufbaut, stattfindet. Das würde bedeuten, daß, wenn erst ein positiver Strom fließt, in der Schicht ein Potentialgefälle existieren muß. Wenn man also, wie bei unseren Versuchen, das angelegte

Potential festhält, muß sich die Oxydzusammensetzung und damit das Gleichgewichtspotential unter der Wirkung der Korrosion so verschieben, daß ein Potentialanteil als Potentialgefälle innerhalb der Schicht übrigbleibt. Auf der unteren Hälfte der Abb. 10 ist die Ausbildung dieses Anteiles zu erkennen. Die dort eingezeichnete Kurve stellt ja das Potential dar, das sich einstellt, wenn man kurzzeitig den Potentiostaten abschaltet. Dieses Potential, während dessen Messung also kein Strom geflossen ist, stellt sich als Gleichgewichtspotential entsprechend der Oxydzusammensetzung ein. Die Differenz zwischen diesen Werten und dem potentiostatisch vorgegebenen Potential, die verschwindet, wenn der Strom abgeschaltet wird, muß dann gerade der Anteil sein, der zur Ermöglichung des Teilchenstromes in der Schicht abfällt. Abb. 10 läßt deutlich erkennen, wie dieser Anteil mit zunehmendem Strome ansteigt.

Die Dicke der Passivschicht.

Ähnlich, aber aus anderen Gründen, wie in sauren Lösungen, wo die Aktivierung stets zu einem unbekannten Anteil durch die Lokalelementreaktion bewirkt wird, können auch hier aus den Reduktionsversuchen keine genauen Rückschlüsse auf die Dicke der Passivschicht gezogen werden, da nicht bekannt ist, zu welchem Endzustand die Reduktion führt. Die bei der galvanostatischen Aktivierung benötigten $4 \cdot 10^{-3}$ Coul/cm² stellen ebenso wie die bei der potentiostatischen Aktivierung auf $E \quad E_F - 400$ mV gefundenen $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ Coul/cm² nur einen Mindestwert dar. Würde man z. B., um die in der Arbeitshypothese formulierte Vorstellung zu konkretisieren, annehmen, daß das Passivoxyd aus Fe_2O_3 bestünde und die Reduktion primär FeO ergäbe, so würden diese Werte gerade ein Drittel der in der Passivschicht gespeicherten Elektrizitätsmenge darstellen. Es kann also nicht mehr ausgesagt werden, als daß in der Passivschicht in einer Lösung vom $p_H = 6$ und einem Potential der passiven Eisenelektrode von 1100 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode eine Elektrizitätsmenge von mindestens

$$3 \cdot 4{,}5 \cdot 10^{-3} \sim 14 \cdot 10^{-3} \text{ Coul/cm}^2$$

gespeichert ist. Dieser Wert liegt um einen Faktor 2 bis 3 oberhalb der in sauren Lösungen angenommenen Werte, was sicher durch die geringere Korrosion des Passivoxyds in der neutralen Lösung erklärt werden kann.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 192—211 (1955).

Thermodynamische Untersuchung der Beziehungen zwischen Glas, Schmelze und Lösung bei Polystyrolen.

Von

G. V. Schulz, K. v. Günner und H. Gerrens.

Mit 6 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 15. 2. 1955.)

Es wird die Frage untersucht, inwiefern der Glaszustand instabil ist. Zunächst wird gezeigt, daß man den gelösten Zustand als Bezugszustand verwenden kann. Messungen des partiellen spezifischen Volumens ergeben, daß gelöste Polystyrolmoleküle annähernd den gleichen Zustand wie in der Schmelze haben. Unter Verwendung der von Ueberreiter und Mitarbeiter gemessenen spezifischen Wärmen gelingt es, die gemessene Lösungswärme in Glasenthalpie und Wechselwirkungsenthalpie aufzuteilen. Ferner besitzt Polystyrol auch bei der Einfriertemperatur noch eine merkliche Restenthalpie, die vom Molekulargewicht abhängt.

Das Glas besitzt gegenüber der nach der gleichen Temperatur extrapolierten Schmelze eine erhöhte Enthalpie und Entropie. Die freie Enthalpie des Glases ist gegenüber der Schmelze nur schwach erhöht, und dieser Betrag ist in der Nähe der Einfriertemperatur (im Gegensatz zur Enthalpie) sehr gering. Daraus ergibt sich eine relativ große Stabilität und gute Reproduzierbarkeit des Glaszustandes, welche auch durch direkte Messungen bestätigt wird.

Der Übergang Glas → Schmelze ist keine Umwandlung 2. Ordnung. Er entspricht eher einer Umwandlung 3. Ordnung in der Systematik von Ehrenfest und Guggenheim.

I. Einleitung.

Die Volum-Temperatur-Kurve hochpolymerer nichtkristallisierter Stoffe läßt bekanntlich zwei recht gut lineare Abschnitte erkennen, die durch ein mehr oder weniger breites Übergangsgebiet voneinander getrennt sind[1, 2, 3, 4]. Längs des flacheren, im Bereich tieferer Tem-

[1] E. Jenckel und K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. A **182** (1938) 36.

[2] T. G. Fox und P. J. Flory, J. appl. Phas. **21** (1950) 581.

[3] K. Ueberreiter und G. Kanig, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 551.

[4] Vgl. auch E. Jenckel und A. Münster, Physik der Hochpolymeren, Bd. III, Kap. 10. (Springer 1953.)

peraturen liegenden Abschnittes befindet sich das Material im Glaszustand. Dem steileren, sich nach höheren Temperaturen hinziehenden Kurvenabschnitt entspricht ein Zustand, den man nach JENCKEL als Schmelze bezeichnet. In seinem unteren Teil tritt häufig Kautschukelastizität auf. Der Schnittpunkt der beiden linearen Kurventeile liegt bei der Einfriertemperatur.

Im Glaszustand ist die Dichte der Hochpolymeren geringer als sie es in der Schmelze bei gleicher Temperatur sein würde, falls dieser Zustand realisierbar wäre. In einem Temperaturbereich, der nicht zu weit unterhalb der Einfriertemperatur liegt, scheint das Glas durch langsame Kontraktion der nach tieferer Temperatur extrapolierten Dichte der Schmelze zuzustreben[5]. Dies ist, soweit wir es übersehen, der eigentliche Grund dafür, daß man den Glaszustand als instabil ansieht. Befindet man sich allerdings weit genug unterhalb der Einfriertemperatur, so spielen diese Nachwirkungen keine Rolle. Die Dichte des glasartigen Polystyrols bei Zimmertemperatur wird von allen Forschern, die sich damit beschäftigen, als weitgehend übereinstimmend und unabhängig von der Vorbehandlung gefunden.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, ein thermodynamisches Maß für die Instabilität des Glaszustandes zu finden, d. h. die Differenz der freien Enthalpie zwischen Glas und Schmelze als Temperaturfunktion zu ermitteln. Dabei ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, daß der Zustand der Schmelze unterhalb der Einfriertemperatur — z. B. bei Polystyrolen, deren Einfriertemperatur bei 98° C liegt, bei Zimmertemperatur — auf direktem Wege nicht zugänglich ist. Indessen sind zwei Wege möglich, sich über diesen unmittelbar nicht realisierbaren Zustand zu informieren.

Der eine Weg ist der, daß man die Kurven der spezifischen Wärme der Schmelze nach tieferen Temperaturen extrapoliert. Aus der Differenz der so extrapolierten Werte und der direkt am Glaszustand gemessenen c_p-Werte lassen sich dann die thermodynamischen Funktionen, speziell Enthalpie und Entropie, berechnen. Allerdings ist dieses Verfahren, wie jede Extrapolation, unsicher und bedarf der Kontrolle.

Diese kann durchgeführt werden, wenn eine weitere Voraussetzung, die allerdings noch geprüft werden muß, hinzugenommen wird. Diese besteht darin, daß man den Zustand des Hochpolymeren in Lösung

[5] Vgl. besonders E. JENCKEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937) 796.

energetisch in Parallele zum geschmolzenen Zustand setzt. Das wird einerseits durch Messung des partiellen spezifischen Volumens in Lösung nahegelegt, welches nach Heller und Thompson[6] auf der Verlängerung der V-T-Kurve zu tiefen Temperaturen liegt. Wir berichten im Abschnitt III über derartige Messungen, welche die Ergebnisse von Heller und Thompson — wenigstens näherungsweise — bestätigen. Ist diese Vorstellung zutreffend, dann muß beim Auflösen eines glasartigen Hochpolymeren in einem indifferenten Lösungsmittel die Glasenthalpie, d. h. die Enthalpiedifferenz zwischen Glas und Schmelze (bei der betreffenden Temperatur) frei werden. Auf diesen Umstand haben Jenckel und Gorcke[7] hingewiesen, wobei erstmals eine thermodynamische Begründung für die mehrfach beobachteten, auffallend hohen exothermen Lösungswärmen[8, 9, 10] der Hochpolymeren gegeben wurde.

In der vorliegenden Arbeit werden beide Verfahren kombiniert. Wir bestimmen einerseits die Lösungswärmen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Molekulargewicht (und der dadurch festgelegten Einfriertemperatur). Aus diesen Messungen ergeben sich bei geeigneter Auswertung die Glasenthalpien in Abhängigkeit von der Meßtemperatur und der Einfriertemperatur (vgl. Abschnitt IV). Andererseits verwenden wir die sehr exakten Messungen der spezifischen Wärme von Ueberreiter und Otto-Laupenmühlen[11] zur Berechnung der gleichen Daten. Aus der Kombination dieser beiden Meßreihen, die sich gegenseitig ergänzen und bestätigen, können wir die thermodynamischen Funktionen berechnen (Abschnitt V).

Es ergibt sich, daß der Glaszustand, wie erwartet, eine höhere freie Enthalpie als der geschmolzene Zustand besitzt. Allerdings ist diese Differenz nicht sehr groß und verschwindet bei Annäherung an die Einfriertemperatur rascher als die Enthalpiedifferenz. Dadurch wird es verständlich, daß die Eigenschaften des Glaszustandes trotz dessen thermodynamischer Instabilität recht gut reproduzierbar sind. — Im letzten Abschnitt untersuchen wir die Frage, ob der Übergang Glas—

[6] W. Heller und A. C. Thompson, J. Colloid Sci. **6** (1951) 57.

[7] E. Jenckel und K. Gorcke, Z. Naturforsch. **7a** (1952) 191.

[8] G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A **179** (1937) 1.

[9] D. E. Roberts, W. W. Walton und R. S. Jessup, J. Polymer. Sci. **2** (1947) 429.

[10] H. Hellfritz, Makromolekulare Chem. **7** (1951) 191.

[11] K. Ueberreiter und E. Otto-Laupenmühlen, Z. Naturforsch. **8a** (1953) 664.

Schmelze bei Hochpolymeren als eine Umwandlung 2. Ordnung angesehen werden kann, wie es in der angelsächsischen Literatur vielfach geschieht. Es zeigt sich deutlich, daß das nicht der Fall ist. Eher kann man von einer Umwandlung 3. Ordnung sprechen, wenn man die Systematik von EHRENFEST[12] und GUGGENHEIM[13] zugrundelegt.

Es sei noch bemerkt, daß Polystyrol für die Untersuchung derartiger Vorgänge ein besonders geeignetes Objekt ist, da der Übergang Glas—Schmelze bei diesem Polymeren durch keinerlei Kristallisationserscheinungen überlagert wird.

II. Präparate und Methodik.

a) Präparate.

Die Polystyrole sind sämtlich fraktionierte Präparate, die nach einer der früher beschriebenen Methoden[14, 15] polymerisiert wurden. Die Präparate wurden nach mehrmaligem Umfällen bei 40° etwa 4 Wochen in Vakuum getrocknet. Die Molekulargewichte wurden teils kryoskopisch bestimmt, teils nach der loc. cit.[14] aufgestellten Kurve aus der Viskositätszahl berechnet. Das höchstmolekulare Präparat wurde osmometrisch gemessen.

Tabelle 1. Daten der bei den Messungen verwendeten Polystyrole.

Nr.	M	P	T_E (° C)
I	800	7,7	20
II	1260	12,1	44
III	1910	18,5	56
IV	3160	30,4	76
V	3980	38,2	80
VI	5630	54,0	84
VII	9070	87,0	88
VIII	270000	2600	98

Die Einfriertemperaturen T_E wurden nach JENCKEL und UEBERREITER[1] dilatometrisch bestimmt. Oberhalb der Einfriertemperatur wurde 30 bis 90 Minuten unterhalb 3 bis 4 Stunden bis zur endgültigen

[12] P. EHRENFEST, Proc. Amsterdam Acad. Sc. **36** (1933) 153.

[13] Vgl. E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics. Amsterdam 1950.

[14] G. V. SCHULZ und H. MARZOLPH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **58** (1954) 211.

[15] H. MARZOLPH und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. **13** (1954) 120.

Ablesung gewartet. In Tab. 1 sind die Daten der Präparate zusammengestellt. Die Beziehung zwischen Molekulargewicht M und Einfriertemperatur T_E ist nach unseren Messungen durch die Gleichung

$$\frac{1}{T_E} = 0{,}00270 + \frac{0{,}540}{M}$$

gegeben, die fast genau mit derjenigen von Ueberreiter und Kanig[3] übereinstimmt. Für Polystyrole mit Molekulargewichten > 50000 ist die Einfriertemperatur 98° C.

b) Dichtebestimmungen.

Die volumetrischen Bestimmungen wurden teils in Pyknometern, teils in einer für organische Lösungsmittel entwickelten Schwimmerapparatur ausgeführt[16, 17], welche Dichtedifferenzen zwischen Lösung und Lösungsmittel auf 7 Dezimalen zu bestimmen erlaubt[18]. Diese von M. Hoffmann[19] inzwischen noch verbesserte Apparatur wird demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.

c) Die Lösungswärmen.

Die Lösungswärmen wurden in einem Calorimeter mit elektrischer Eichung bestimmt. Die Temperaturdifferenzen wurden mit Hilfe einer Thermosäule aus Konstantan-Kupfer auf etwa $\pm 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Grad genau gemessen; der mittlere Fehler der gemessenen Lösungswärmen liegt zwischen 0,5 und 1%. Es wurden jeweils 0,3 g in 30 cm³ Lösungsmittel aufgelöst.

Vor Beginn der Messung wurde das fein gepulverte und sorgfältig im Vakuum getrocknete Polystyrol in Glaskölbchen gefüllt und abgeschmolzen. Das Kölbchen wurde im Calorimeter nach Ausgleich der Temperatur zertrümmert. Vorversuche ergaben, daß die Zertrümmerung des leeren Kölbchens einen Wärmeeffekt ergab, der vom Druck der in ihm befindlichen Luft abhängt. Bei 180 mm *Hg* war dieser Wärmeeffekt sehr nahe gleich 0, so daß bei diesem Druck gearbeitet wurde.

III. Spezifisches Volumen im Glaszustand und partielles spezifisches Volumen in Lösung.

In Abb. 1 ist der Gang des spezifischen Volumens mit der Temperatur für ein Polystyrol hohen Molekulargewichtes aufgetragen. Die

[16] Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. Physik **50** (1894) 15; **56** (1895) 185.

[17] H. Harms, Z. physik. Chem. B **46** (1940) 82.

[18] Diplomarbeit H. Gerrens, Mainz 1951.

[19] M. Hoffmann, Diplomarbeit, Mainz 1953, Diss. 1955.

ausgezogenen Linien sind nach den Angaben von Fox und Flory[2] einerseits und Ueberreiter und Kanig[3] andererseits gezeichnet. Hierbei wurden die Angaben der beiden Autorengruppen über Einfriertemperatur, spezifisches Volumen und Ausdehnungskoeffizienten für den Glas- und den Schmelzzustand gemittelt. Die Lösungskurve ist die Verlängerung der Schmelzkurve nach tiefen Temperaturen hin.

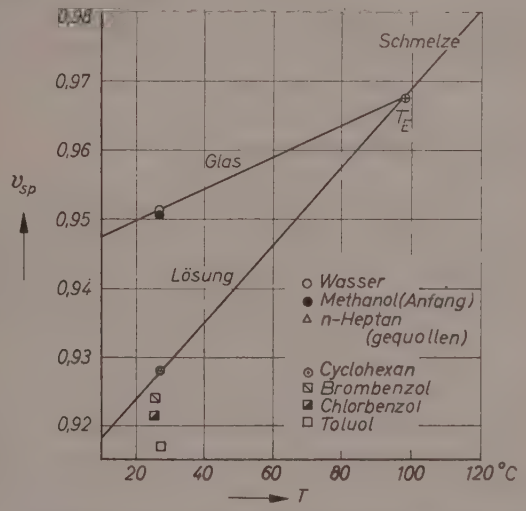


Abb. 1. Spezifisches Volumen und partielles spezifisches Volumen von Polystyrol ($M = 100000$).

Das spezifische Volumen im festen Zustand wird im allgemeinen pyknometrisch mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit bestimmt. Wir haben hierüber noch einige Versuche mit anderen Sperrflüssigkeiten gemacht, welche zum Teil das Polystyrol besser benetzen und daher sicherere Werte zu geben versprechen. Eine Anzahl solcher Versuche ist in Tab. 2 zusammengestellt. Man erkennt, daß die Dichte in Wasser allein und in Wasser, dem etwas Netzmittel zugesetzt war, sehr gut übereinstimmt. Methanol, welches Polystyrol gut benetzt, dagegen nicht löst, gibt einen Anfangswert der Dichte, welcher um etwa 1% höher liegt. Läßt man den Versuch längere Zeit stehen, so wird die Dichte scheinbar höher. Wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird, dringt hierbei das Methanol in ein Porensystem des glasartigen Polystyrols ein.

Tabelle 2. Pyknometrische Dichtebestimmung an glasartigem Polystyrol bei 27° C (M = etwa 100000).

Sperrflüssigkeit	ϱ		$\bar{v}_{sp}$
Wasser	1,0503		
	1,0503		
	1,0505	1,0503 ± 0,0001	0,952
Wasser + Netzmittel	1,0502		
Methanol*	1,0513		0,951
n-Heptan**	1,078		0,928

* Anfangswert.
** In der Sperrflüssigkeit gesintert.

Was den gelösten Zustand anbetrifft, so haben Heller und Thompson[6] darauf hingewiesen, daß das partielle spezifische Volumen von Polystyrol in Lösungsmitteln annähernd auf der Verlängerung der Volum-Temperatur-Kurve des geschmolzenen Polystyrols liegt. Unsere Messungen (vgl. Abb. 1, Tab. 2 und 3) bestätigen im wesentlichen diesen Punkt, zeigen allerdings zugleich, daß in den meisten Lösungsmitteln das partielle spezifische Volumen um einen merklichen Betrag kleiner ist, als es das spezifische Volumen der Schmelze bei dieser Temperatur sein würde. Das ist teils auf energetische Wechselwirkung, teils auf die bessere Packbarkeit der Lösungskomponenten (verglichen mit der reinen Phase) zurückzuführen, wie aus Messungen, die M. Hoffmann[19] im hiesigen Institut gemacht hat, hervorgeht.

Tabelle 3. Partielles spezifisches Volumen ($\bar{v}_2$) und scheinbare Dichte (ϱ_2) von gelöstem Polystyrol (Schwimmermethode).

Lösungsmittel	Konzentration Gew.-%	ϱ_2	$\bar{v}_2$
Cyclohexan (27° C)	1,0	1,078	0,928
Toluol (27° C)	1,0	1,088	
„	2,0	1,088	0,917
„	4,0	1,089	
„	8,0	1,089	
Chloroform	2,0	1,104	0,909

Interessant sind die Volumverhältnisse in dem Quellmittel n-Heptan und dem Lösungsmittel Cyclohexan (Tab. 2 und 3). Im ersten

tritt keine Lösung ein, jedoch sintert das Präparat unter Aufnahme einer erheblichen Menge des Quellmittels. Das pyknometrisch bestimmte spezifische Volumen des Polystyrols (wobei das aufgenommene Heptan im Zahlenwert nicht in Erscheinung tritt), stimmt nun genau mit dem partiellen spezifischen Volumen in Cyclohexanlösung überein. Cyclohexan ist von allen bekannten Lösungsmitteln für Polystyrol das schlechteste. Bei Zimmertemperatur ist der 2. Virialkoeffizient B einer Polystyrol-Cyclohexanlösung annähernd gleich 0[20, 21]. In n-Heptan ist B wahrscheinlich um einen nur kleinen Betrag niedriger, so daß es gerade nicht mehr zur Auflösung kommt. In diesen beiden so nahe verwandten Lösungsmitteln ist also das spezifische bzw. das partielle spezifische Volumen genau übereinstimmend und liegt ferner, wie Abb. 1 zeigt, genau auf der verlängerten V-T-Kurve der Schmelze.

Man kann aus diesen Versuchen den Schluß ziehen, daß der Lösungszustand mit dem der Schmelze sehr nahe verwandt ist; die Polystyrolmoleküle haben demnach in einem indifferenten Lösungsmittel annähernd den gleichen Packungs- und Bewegungszustand, den sie bei der betreffenden Temperatur auch im Zustand der Schmelze haben würden.

Es erscheint daher berechtigt, den Lösungszustand dem Schmelzzustand analog zu behandeln. Das geschieht im nächsten Abschnitt im Hinblick auf die innere Energie bzw. die Enthalpie.

IV. Lösungsenthalpie und Glasenthalpie.

Wird festes glasartiges Polystyrol in einem Lösungsmittel aufgelöst, so setzt sich die dabei auftretende Lösungswärme aus zwei ihrer Herkunft nach verschiedenen Energieanteilen zusammen: Der Wechselwirkungsenergie der beiden Lösungskomponenten und einem beim Zusammenbruch des Glaszustandes auftretenden weiteren Energiebetrag, der Glasenthalpie. Ist die Lösungstemperatur weit genug von der Einfriertemperatur entfernt, so nimmt die Glasenthalpie sehr erhebliche Werte an, und daraus erklären sich, wie erwähnt, die auffallend hohen exothermen Lösungswärmen hochpolymerer Stoffe. Die nachfolgend beschriebenen Versuche dienen der Trennung der verschiedenen Enthalpieanteile.

[20] G. V. Schulz, Angew. Chem. **64** (1952) 553.

[21] G. V. Schulz und H. Hellfritz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **57** (1953) 835.

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit der Lösungswärme Q_L von verschiedenen Polystyrolen in Toluol (1 g in 100 cm³).

Temperatur (° C)	Lösungswärme (cal/g) gemessen	berechnet nach Gl. (4)
	Polystyrol I; $M = 800$; $T_E = 20°$ C	
23	—0,51	—
36	—0,44	—
45	—0,36	—
	Polystyrol II; $M = 1260$; $T_E = 44°$ C	
23	—2,57	—2,56
30	—1,92	—1,87
36	—1,40	—1,30
45	—0,81	—
55	—0,56	—
65	—0,45	—
73,5	—0,30	—
	Polystyrol III; $M = 1910$; $T_E = 56°$ C	
25	—3,78	—3,41
45	—1,59	—1,54
65	—0,83	—
75	—0,60	—
	Polystyrol V; $M = 3980$; $T_E = 80°$ C	
25	—5,84	—5,84
45	—4,09	—3,98
65	—2,35	—2,34

Tab. 4 enthält die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Lösungswärmen von 4 Polystyrolen in Toluol. Sie werden frei beim Auflösen von 1 g Polystyrol in 100 ml Lösungsmittel. Die Beträge sind sehr erheblich exotherm. Man sieht ferner, daß sie mit abnehmender Temperatur und steigendem Molekulargewicht (M) zunehmen. Man kann das auch in den Satz zusammenfassen, daß die Lösungswärme um so stärker exotherm wird, je weiter die Auflösungstemperatur von der Einfriertemperatur T_E entfernt ist.

Das zeigt noch deutlicher die graphische Darstellung in Abb. 2. In dieser sind die Einfriertemperaturen der 4 Polystyrole durch einen Pfeil markiert. Man erkennt nun, daß auch bei der Einfriertemperatur noch ein erheblicher Betrag an Wärme frei wird. Dieses ist einerseits auf die Wechselwirkung der Lösungskomponenten zurückzuführen.

Eine eingehendere Untersuchung zeigt indessen, daß noch ein weiterer Betrag hinzukommt, da die Präparate auch am Einfrierpunkt noch einen gewissen Betrag an Glasenthalpie enthalten, den wir im folgenden als Restenthalpie H_R bezeichnen wollen. Das ergibt sich aus einem Vergleich mit Messungen der spezifischen Wärme.

Die spezifischen Wärmen von Polystyrol sind sehr genau von Ueberreiter und Otto-Laupenmühlen[11] in einem größeren Temperaturbereich gemessen worden. Um den Vergleich mit unseren Versuchsergebnissen zu erleichtern, haben wir die Ergebnisse für das

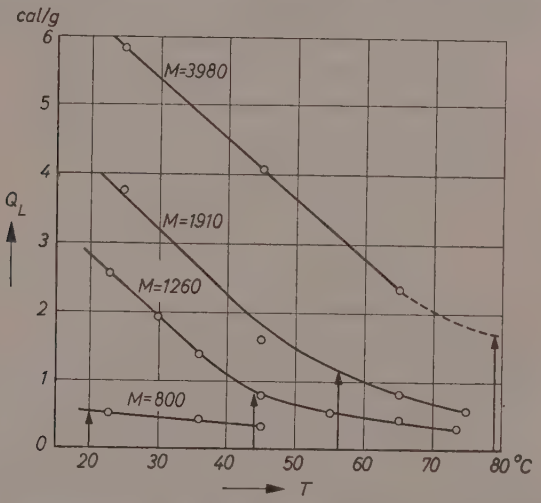


Abb. 2. Lösungswärme hemikolloider Polystyrole bei verschiedenen Temperaturen (1 g Polystyrol in 100 cm³ Toluol).

Polystyrol mit dem Molekulargewicht 3650 in etwas vergrößertem Maßstabe in Abb. 3 aufgetragen (nach Tab. 1 aus der Arbeit der Autoren). Die Gesamtkurve setzt sich aus zwei annähernd linearen Teilen zusammen, die dem Glas- bzw. dem Schmelzzustand entsprechen und einem Übergangsglied. Letzteres beginnt fast genau bei der Einfriertemperatur und zieht sich noch um etwa 25° nach höheren Temperaturen hin, bis die „Liquidus-Kurve" erreicht ist. Verlängert man die „Solidus-Kurve" zu höheren Temperaturen hin, so schneidet sie die Liquidus-Kurve bei der Temperatur T^*. Diese Verlängerungslinie hat keine reale Bedeutung; jedoch ist die Temperatur T^* für die nachfolgenden Rechnungen günstig.

Von Interesse ist jedoch die Fortsetzung der „Liquidus-Kurve" zu niedrigeren Temperaturen hin. Sie gibt die spezifische Wärme des gelösten Polystyrols an, wenn entsprechend den Überlegungen des vorigen Abschnittes der Zustand der Polystyrolmoleküle in Lösung analog dem in der Schmelze behandelt werden kann. Aus dem Diagramm ist die Glasenthalpie sofort zu entnehmen. Sie ist

$$\Delta H_{Gl} = \int_{T}^{T_E} \Delta c_p dT + H_R. \tag{1}$$

Hierin ist also $\Delta c_p = c_{p_{(gl)}} - c_{p_{(fl)}}$ die Differenz der spezifischen Wärmen im Glas- bzw. Schmelzzustand und H_R die als Restenthalpie

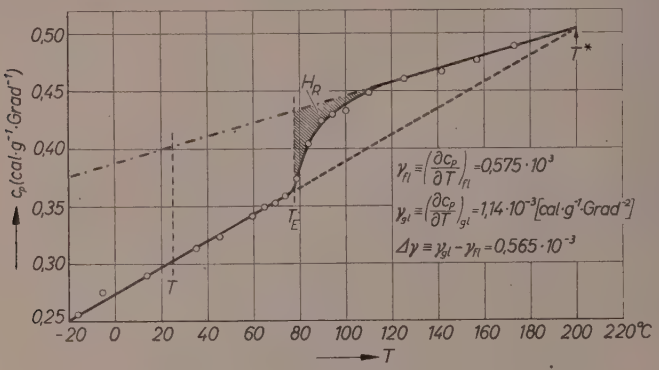


Abb. 3. Spezifische Wärme von Polystyrol ($M = 3650$).

bezeichnete schraffierte Fläche oberhalb T_E. Dieser Energiebetrag ist offenbar bei der volumetrisch bestimmten Einfriertemperatur noch vorhanden; wahrscheinlich hängt er von der Art der Vorbehandlung etwas ab.

Der Wert des Integrals ist

$$\int_{T}^{T_E} \Delta c_p dT = \Delta c_p^E (T_E - T) + \frac{\Delta\gamma}{2} (T_E - T)^2, \tag{2}$$

wobei die Differenz der spezifischen Wärmen bei der Einfriertemperatur, wie aus der Abbildung ersichtlich,

$$\Delta c_p^E = \Delta\gamma (T^* - T_E) \tag{3}$$

ist. Die Zahlenwerte für γ_{gl}, γ_{fl} und $\Delta\gamma$ sind in die Abb. 3 mit eingetragen. Sie weichen von den Werten, die Ueberreiter und Mitarbeiter angeben, etwas ab, sind jedoch mit den Meßpunkten ebenso

gut vereinbar, wie die der Autoren. Sie passen jedoch besser zu unseren Versuchen.

Entsprechend unseren oben gemachten Ausführungen steht die „Glasenthalpie" mit der Lösungswärme Q_L und der Mischungsenthalpie H_m in der Beziehung

$$Q_L = -\int_{T}^{T_E} \Delta c_p dT - H_R + H_m. \tag{4}$$

Zur vollständigen Berechnung der Lösungswärmen müssen noch die Beträge von H_m und H_R ermittelt werden. Wir haben nun H_m bestimmt, indem wir für unser Polystyrol V, dessen Molekulargewicht sehr nahe gleich dem von UEBERREITER verwendeten ist, in drei Lösungsmitteln Q_L gemessen haben. Bei Verwendung der UEBERREITERschen Werte für c_p, und des graphisch aus seiner Kurve ermittelten Wertes von $H_R = 0{,}66$ cal/g, erhalten wir H_m für die Temperatur 25° C nach der aus Gl. (4) folgenden Beziehung

$$H_m = Q_L + \int_{298}^{T_E} \Delta c_p dT + H_R$$

oder in Zahlenwerten

$$H_m = Q_L + 4{,}60 + 0{,}66 \text{ cal/g}. \tag{5}$$

Daraus ergeben sich die in Tab. 5 eingetragenen Werte.

Tabelle 5. Berechnung der Mischungswärme H_m bei 25° C in drei Lösungsmitteln für Polystyrol V ($M = 3980$).

Lösungsmittel	Q_L(cal g^{-1}) gemessen	H_m nach Gl. (5)
Toluol	—5,84	—0,58
Aceton	—4,15	+1,11
Cyclohexan	—1,64	+3,62

Für die folgenden Rechnungen machen wir nun die Annahmen, daß die spezifischen Wärmen $c_{p(gl)}$ und $c_{p(fl)}$ sowie ihre Temperaturkoeffizienten γ_{gl} und γ_{fl} unabhängig vom Molekulargewicht sind. Das stimmt nicht ganz mit UEBERREITER überein, aber vereinfacht die Rechnungen, ohne dessen Fehlergrenzen merklich zu überschreiten. Ferner nehmen wir an, daß H_m vom Molekulargewicht nicht abhängt; wir verwenden also für sämtliche Polystyrole die in Tab. 5 (letzte Spalte) angegebenen Werte. Auf Grund dieser Annahmen können wir für unsere Polystyrole die Restwärme nach der Gleichung

$$H_R = H_m - Q_L - \int_{T}^{T_E} \Delta c_p \, dT \tag{4a}$$

berechnen, wenn Q_L durch Messung bestimmt wird. Eine Kontrolle ergibt sich daraus, daß die so für H_R bestimmten Werte unabhängig vom Lösungsmittel sein müssen.

Das Ergebnis ist in Tab. 6 eingetragen. Man sieht nun, daß für die Polystyrole mit Molekulargewichten über 3000 vom Lösungsmittel unabhängige H_R-Werte herauskommen, die mit dem Molekulargewicht beträchtlich ansteigen. Letzteres ist durchaus verständlich, da die Restwärme von der Beweglichkeit der Makromoleküle abhängt. — Für die Polystyrole mit kleineren Molekulargewichten liefert unsere Auswertungsmethode jedoch vom Lösungsmittel abhängige und zum Teil negative H_R-Werte, die sinnlos sind. Das kann zwei verschiedene Ursachen haben. Einmal kann die Unabhängigkeit der spezifischen Wärme vom Molekulargewicht nicht mehr zutreffen. Ferner kann H_m vom Molekulargewicht abhängen. Letzteres ist bei den niederen Polymeren sicher der Fall, da die Verdünnungswärmen von Polystyrol in Cyclohexan nach Messungen von Horbach[22] gerade in diesem Bereich mit fallendem Molekulargewicht stark zunehmen. Es ist daher anzunehmen, daß dieser Effekt der ausschlaggebende ist. Die sichersten Werte von H_R erhält man wahrscheinlich mit Toluol, in welchem die Mischungsenthalpie nur einen kleinen Beitrag zur Lösungswärme liefert. Abb. 4 zeigt, daß die Restwärme als Funktion der Einfriertemperatur dargestellt werden kann.

Tabelle 6. Berechnung der Restwärme H_R in Abhängigkeit vom Molekulargewicht aus den Lösungswärmen in 3 Lösungsmitteln nach Gl. (4a). Meßtemperatur 25° C.

Präparat M	T_E ° C	$\int_{298}^{T_E} \Delta c_p dT$ cal/g	Toluol $H_m = -0{,}58$ Q_L (exp.)	H_R	Aceton $H_m = +1{,}11$ Q_L (exp.)	H_R	Cyclohexan $H_m = +3{,}62$ cal/g Q_L (exp.)	H_R	H_R-Mittelwert
II 1260	44	+1,77	—2,37	+0,02	—	—	—	—	±0
III 1910	56	+2,80	—3,78	+0,40	—1,85	+0,16	+1,29	(—0,47)	+0,3
IV 3160	76	+4,31	—5,45	+0,56	—3,80	+0,60	—1,29	+0,60	+0,59
V 3980	80	+4,58	—5,84	+0,68	—4,15	+0,68	—1,64	+0,68	+0,68
VI 5630	84	+4,85	—6,20	+0,77	—4,61	+0,87	—2,22	+0,99	+0,88
VII 9070	88	+5,10	—6,80	+1,12	—5,12	+1,13	—2,59	+1,11	+1,12
VIII 270000	98	+5,72	—7,80	+1,50	unlöslich		unlöslich		+1,50

Wenn die bisher dargestellten Überlegungen und Rechnungen richtig sind, müssen auf Grund der gewonnenen Zahlenwerte für H_m

[22] A. Horbach, Diplomarbeit, Mainz 1954.

(Tab. 5), H_R (Tab. 6, letzte Spalte und Abb. 4), T_E (Tab. 1) und $1/\gamma$ (Abb. 3) alle gemessenen Lösungswärmen nach den Gl. (4), (2) und (3) berechenbar sein. Das Ergebnis solcher Rechnungen ist für die Temperaturversuche in Tab. 4, letzte Spalte, eingetragen. Es wurden dabei nur Messungen unterhalb der Einfriertemperatur berücksichtigt, da Gl. (4) oberhalb dieser ihre Gültigkeit verliert. Man sieht, daß die Übereinstimmung ausgezeichnet ist.

Schließlich wurden für sämtliche Präparate[23] die Lösungswärmen in Toluol, Aceton und Cyclohexan bei 25° C gemessen, und auch darauf Gl. (4) angewandt. Das Ergebnis zeigt Tab. 7. Man findet auch hier ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung, wenn man von den niedersten Präparaten absieht, deren H_m-Beträge aus den oben angeführten Gründen nicht mehr unabhängig vom Molekulargewicht sind.

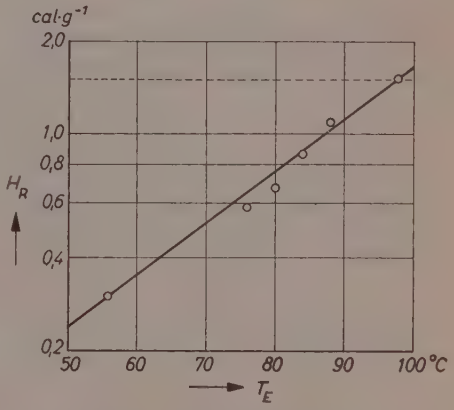


Abb. 4 Restwärme verschiedener Polystyrole in Abhängigkeit von der Einfriertemperatur.

Tabelle 7. Gemessene und nach Gl. (4) berechnete Lösungswärme (cal/g).

Präparat Nr.	M	Q_L in Toluol exp.	ber.	Q_L in Aceton exp.	ber.	Q_L in Cyclohexan exp.	ber.
II	1260	—2,37	—2,35	—0,14	—0,66	+2,49	+1,85
III	1910	—3,78	—3,68	—1,85	—1,72	+1,29	+0,79
IV	3160	—5,45	—5,48	—3,80	—3,79	—1,29	—1,28
V	3980	—5,84	—5,84	—4,15	—4,15	—1,64	—1,64
VI	5630	—6,20	—6,31	—4,61	—4,62	—2,22	—2,11
VII	9070	—6,80	—6,80	—5,12	—5,11	—2,59	—2,60
VIII	270000	—7,80	—7,80	unlöslich		unlöslich	

V. Entropie und freie Enthalpie des Glaszustandes.

Die höhere Enthalpie des Glaszustandes gegenüber dem Zustand der Schmelze ist noch kein Beweis seiner thermodynamischen Instabilität.

[23] Außer dem Präparat I, dessen Einfriertemperatur unter 25° C liegt.

Daß der Glaszustand bei der Auflösung unter Freigabe seines Enthalpieüberschusses zusammenbricht, könnte durch die beim Lösungsvorgang eintretende Erhöhung der Entropie verursacht sein. Um die tatsächliche thermodynamische Instabilität des Glaszustandes zu erfahren, wird daher nachfolgend der Unterschied der freien Enthalpie zwischen Glas und Schmelze

$$\Delta G_{gl} = \Delta H_{gl} - T\,\Delta S_{gl} \tag{6}$$

auf Grund der im vorigen Abschnitt ermittelten Größen berechnet.

Die Glasenthalpie ergibt sich nach Gl. (1), wobei entsprechend Abb. 3

$$\Delta c_p = \Delta c_p^E + \Delta\gamma\,(T_E - T) \tag{7}$$

ist. Δc_p^E wird nach Gl. (3) berechnet, wobei für T_E der experimentell bestimmte Wert aus Tab. 1 eingesetzt wird. Aus Gl. (1) und (7) ergibt sich nach Ausführung der Integration

$$\Delta H_{gl} = H_R + \Delta c_p^E (T_E - T) + \frac{\Delta\gamma}{2}\,(T_E - T)^2. \tag{8}$$

Die Glasentropie ist

$$\Delta S_{gl} = S_R + \int_T^{T_E} \Delta c_p \frac{dT}{T}. \tag{9}$$

Hierin ist S_R der Entropiebetrag, welcher der Restenthalpie H_R entspricht. Da der Gang der spezifischen Wärmen in dem Übergangsgebiet oberhalb T_E nicht für alle Polystyrole genau bekannt ist (und vielleicht überhaupt nicht sehr scharf festgelegt ist), setzen wir $S_R = H_R/\overline{T}$, wobei $\overline{T}$ eine Temperatur ist, die 10—15° über T_E liegt. Es ist also $\overline{T} \approx 1{,}03\ T_E$, somit

$$S_R \approx 0{,}97\ H_R/T_E. \tag{10}$$

Führen wir die Integration von Gl. (9) unter Berücksichtigung von Gl. (7) und (10) aus, so erhalten wir

$$\Delta S_{gl} = 0{,}97\,\frac{H_E}{T_E} + \Delta c_p^E \ln\frac{T_E}{T} + \Delta\gamma\left(T_E \ln\frac{T_E}{T} + T - T_E\right). \tag{11}$$

Nach Gl. (8) und (11) erhalten wir die Enthalpie und die Entropie in cal/g Polystyrol. Zum Vergleich mit anderen Vorgängen ist es zweckmäßiger, die entsprechenden Beträge in cal pro Grundmol Styrol zu erhalten. Hierzu sind die Werte mit dem Molekulargewicht des Styrols 104 zu multiplizieren. In Tab. 8 sind die Werte der thermodynamischen Funktionen der Polystyrole II bis VIII für Zimmertemperatur (25° C) zusammengestellt.

Tabelle 8. Thermodynamische Funktionen glasiger Polystyrole verschiedenen Molekulargewichtes bei 25° C.

Präparat	M	T_E °C	ΔS_{gl} cal/Grad Grundmol	$T\Delta S_{gl}$	ΔH_{gl} cal/Grundmol	ΔG_{gl}
II	1260	44	0,62	185	184	—1
III	1910	56	0,95	283	294	11
IV	3160	76	1,58	471	510	39
V	3980	80	1,69	504	547	43
VI	5630	84	1,81	539	596	57
VII	9070	88	1,95	581	647	66
VIII	270000	98	2,23	655	751	86

Man sieht nun, daß die erhöhte Enthalpie des Glaszustandes durch eine entsprechende Erhöhung der Entropie fast ausgeglichen ist, so

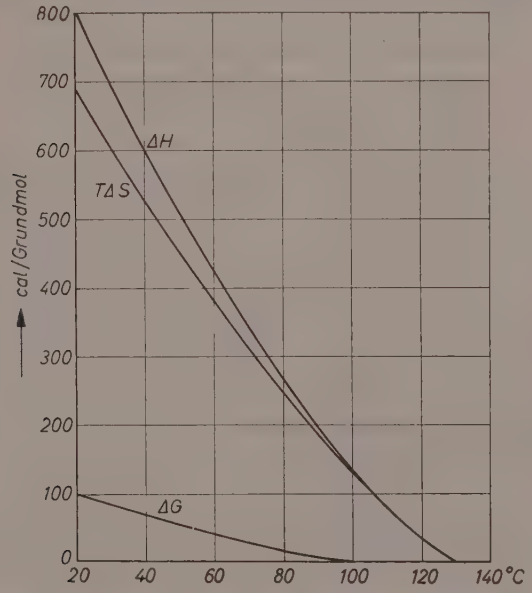


Abb. 5. Thermodynamische Funktionen des Polystyrolglases (M = 270000).

daß seine freie Enthalpie (letzte Spalte) nur relativ wenig über der der Schmelze liegt. Interessant ist der Temperaturverlauf der thermodynamischen Funktionen, der in Abb. 5 dargestellt ist. Er ist nach den Gl. (8), (11) und (6) für das höchstmolekulare Polystyrol berechnet und dürfte für alle Polystyrole mit Molekulargewichten über 50000 gelten.

Man sieht, daß die freie Enthalpie bei Annäherung an die Einfriertemperatur sehr rasch nach 0 konvergiert, obgleich hier noch eine merkliche Glasenthalpie vorhanden ist (die sich übereinstimmend aus den Lösungswärmen und dem Verlauf der spezifischen Wärmen ergab). Es ist daher verständlich, daß bei dieser Temperatur bereits nur noch eine sehr geringe Tendenz besteht, in den energieärmeren Zustand der Schmelze überzugehen. Da beim Übergang zu tieferen Temperaturen die Beweglichkeit der Makromoleküle rapid abnimmt, ergibt sich dadurch eine praktisch vollständige Stabilität des Glaszustandes bis dicht unterhalb der Einfriertemperatur.

Wenn diese Schlußfolgerung richtig ist, so ist anzunehmen, daß der Glaszustand recht gut definiert ist, so daß die Eigenschaften von Polystyrolen unterhalb der Einfriertemperatur nicht von der Vorbehandlung abhängen (wenn hierbei chemische Veränderungen vermieden werden). Um dieses zu prüfen, bestimmten wir die Lösungswärme desselben Polystryols, nachdem dieses einmal aufgelöst und wieder ausgefällt, das andere Mal aus der Schmelze zur Erstarrung gebracht wurde. Wenn die Vorbehandlung von Einfluß wäre, müßte man in diesen beiden Fällen einen Unterschied der Enthalpie finden. Tab. 9 zeigt indessen, daß kein derartiger Unterschied auftritt. Die kleinen Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenze und sind kleiner als die Restenthalpie (0,87 cal/g nach Tab. 6).

Tabelle 9. Lösungswärme eines Polystyrols nach verschiedener Vorbehandlung ($M = 5630$; $T_E = 84°$ C).

Vorbehandlung	Lösungswärme 1 g in 100 cm³ Toluol
1. Präparat aus Methyläthylketon mit Methanol ausgefällt. Die feinpulvrige Substanz bei 40° C im Hochvakuum getrocknet	6,34 ± 0,08 cal/g
2. Präparat geschmolzen und erstarren lassen. Die spröde Masse dann gepulvert	6,23 ± 0,07 cal/g

VI. Über die Ordnung der Umwandlung: Glas → Schmelze.

In der angelsächsischen Literatur wird der Übergang vom Glaszustand zu dem der Schmelze vielfach als Umwandlung 2. Ordnung (second order transition) bezeichnet. Jenckel und neuerdings auch Flory lehnen diese Bezeichnung ab. Auf Grund des jetzt vorliegenden

Materials scheint es lohnend, diese Frage noch einmal zu diskutieren, wobei man zweckmäßig die Systematik von EHRENFEST[12] und GUGGENHEIM[13] zugrundelegt.

Diese Autoren benutzen als Einteilungsprinzip die höheren Differentialquotienten der freien Enthalpie nach der Temperatur. Die Ordnung wird durch den Differentialquotienten angegeben, welcher erstmals einen diskontinuierlichen Verlauf zeigt. Folgendes Schema ergibt sich hieraus:

1. Ordnung:	G	kontinuierlich
	$S = -\frac{\delta G}{T}$	diskontinuierlich
2. Ordnung:	$G;\ \delta G/\delta T$	kontinuierlich
	$c_p = T\,\delta^2 G/T^2$	diskontinuierlich
3. Ordnung:	$G;\ \delta G/\delta T;\ \delta^2 G/\delta T^2$	kontinuierlich
	$\delta^3 G/\delta T^3$	diskontinuierlich.

In Abb. 6 A und B ist der Temperaturverlauf der thermodynamischen Funktionen gemäß der 1. und der 2. Ordnung dargestellt. Die ausgezogenen Kurven bezeichnen jeweils den thermodynamisch stabilen Zustand, der mit dem tatsächlich eintretenden Funktionsverlauf übereinstimmt. Für die Umwandlung 2. Ordnung ist ein sogenannter λ-Punkt charakteristisch, bei welchem die gemessene spezifische Wärme von einem steilen Anstieg plötzlich auf einen niederen Wert abfällt, der bei Temperaturerhöhung dann nur langsam wieder ansteigt. Während des Steilanstiegs der c_p-T-Kurve ändert sich allmählich der Zustand des Systems. GUGGENHEIM bezeichnet diese stetige Zustandsänderung nicht als Phasenänderung.

In den 4 Teilfiguren von Abb. 6c sind die entsprechenden thermodynamischen Funktionen für hochmolekulares Polystyrol in der Umgebung der Einfriertemperatur gezeichnet. Hierbei ist G und S auf die Werte des flüssigen (gelösten) Zustandes bei 25° C bezogen, so daß

$$G^* = G - G_{fl}^{298} \text{ und } S^* = S - S_{fl}^{298}$$

sind[24]. Aus den Kurvenverläufen geht deutlich hervor, daß der Übergang Glas → Schmelze keine Umwandlung 2. Ordnung ist. Dagegen erscheint es als nicht unberechtigt, diesen Übergang als eine Umwandlung 3. Ordnung zu bezeichnen. Dafür spricht erstens, daß die c_p-T-

Funktion der 2. Ordnung eine unverkennbare Ähnlichkeit mit der $\delta c_p/\delta T$-T-Funktion beim Glas-Schmelze-Übergang hat. Ferner liegt eine Ähnlichkeit der Schemata A 1, B 2 und C 3 vor.

Ein sehr charakteristischer Unterschied des hier untersuchten Überganges zu den Umwandlungen 1. und 2. Ordnung ist die Lage der Kurven für die freie Enthalpie und die Entropie. Nach der G-T-Kurve

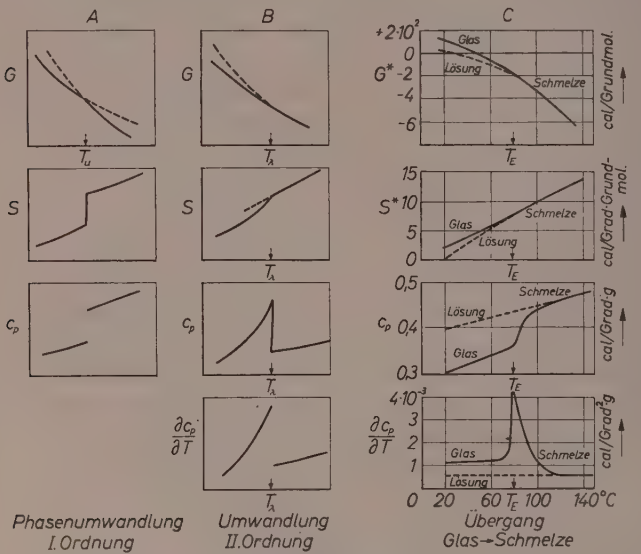


Abb. 6. Umwandlungen verschiedener Ordnung[24].

liegt im Glas bei der tiefen Temperatur ein thermodynamisch instabiles System vor, welches entsprechend der S-T-Kurve eine höhere Entropie als der thermodynamische Gleichgewichtszustand besitzt.

In den Abb. 6c entspricht also die gestrichelte Kurve dem unmittelbar nicht realisierbaren Gleichgewichtszustand. Wie jedoch die in den Abschnitten III und IV beschriebenen Lösungsversuche zeigen, befinden sich die von Lösungsmittel umgebenen Polystyrolmoleküle in einem Zustand, welcher dem der Schmelze sehr ähnlich, wenn auch nicht völlig gleich ist. Der den gestrichelten Linien in den Abb. 6c entsprechende Zustand ist daher mittelbar mit einer gewissen Näherung

[24] Die 3 bzw. 4 Figuren A und B sind Prinzipzeichnungen; dagegen sind die 4 Figuren C nach den numerisch berechneten Zahlenwerten gezeichnet.

realisierbar. Der Glaszustand erscheint somit als ein thermodynamisch instabiler Zustand, der nur durch eine Reaktionshemmung (Verlust der Bewegungsmöglichkeit der Polymermoleküle gegeneinander) am Übergang in den Gleichgewichtszustand gehindert wird.

In einer weiteren demnächst erscheinenden Arbeit werden Untersuchungen über die innere Struktur des Glaszustandes auf Grund von Diffusionsmessungen mitgeteilt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die sehr wertvolle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 212—219 (1955).

Über wäßrige Konzentrationsketten mit nichtwäßriger Zwischenphase, II.

Von

M. Kahlweit, H. Strehlow und C. S. Hocking.

Mit 3 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 17. 2. 55.)

Trennt man zwei wäßrige Lösungen eines Elektrolyten durch eine mit Wasser nur begrenzt mischbare organische Flüssigkeit, ein „Öl", so lassen sich die an dieser Kette

Elektrolyt (a)	Elektrolyt (a)	Elektrolyt (a)
in H_2O	in Öl	in H_2O
c_1		$c_4\ (< c_1)$

bei verschiedenen Konzentrationen in den wäßrigen Phasen auftretenden Potentialdifferenzen als Diffusionspotentiale des durch die Ölphase diffundierenden Elektrolyten (a) deuten. Versetzt man aber die Ölphase mit einem zweiten Elektrolyten (b), der auf Grund seiner chemischen Natur im Öl besser löslich ist als im Wasser, so verhält sich das System

Elektrolyt (a)	Elektrolyt (b)	Elektrolyt (a)
in H_2O	in Öl	in H_2O
c_1		$c_4\ (< c_1)$

elektrochemisch analog einem Ionenaustauscher, d. h., die an dieser Kette auftretende EMK setzt sich aus der Summe der beiden konzentrationsabhängigen Phasengrenzpotentiale und dem Diffusionspotential in der Ölphase zusammen.

In diesem Zusammenhang wurde in einer früheren Arbeit[1] das System

LiCl	Chininhydrochlorid	*LiCl*
in H_2O	in Chinolin	in H_2O
c_1		$c_4\ (< c_1)$

untersucht, und die Analogie dieser Kette zu einem Anionenaustauscher auch quantitativ weitgehend bestätigt. In der vorliegenden Arbeit soll nun die Kette

KCl	Phenylchinolin-	*KCl*
in H_2O	carbonsaures Kalium	in H_2O
c_1	in Chinolin	$c_4\ (< c_1)$

in Analogie zu einem Kationenaustauscher behandelt werden.

[1] K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow, Z. physik. Chem., Neue Folge **1** (1954) 21.

Bei unseren früheren Untersuchungen der Kette *LiCl*/Chinin-*HCl*/*LiCl* haben wir die experimentellen Bedingungen so gewählt, daß die Analogie zu einem Anionenaustauscher möglichst weitgehend war. Das gilt insbesondere für die Herstellung der Ketten, bei der zunächst die verdünnte der beiden wäßrigen *LiCl*-Lösungen mit Chinolin ins Gleichgewicht gerührt, und dann, nach Trennung der beiden Phasen, der Ölphase Chinin-*HCl* zugegeben wurde. Sodann wurden die beiden Phasen in einem U-Rohr wieder in Kontakt gebracht, und schließlich in den zweiten Schenkel des Rohres die konzentrierte *LiCl*-Lösung eingefüllt. An den beiden Phasengrenzen herrschte also kein Gleichgewicht, eine Tatsache, die sich vornehmlich bei kleinen *LiCl*-Konzentrationen in Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bemerkbar machte. In der vorliegenden Arbeit wollen wir versuchen, ein Herstellungsverfahren zu entwickeln, bei dem die Verhältnisse an den Phasengrenzen besser zu übersehen sind, selbst wenn dadurch die Analogie zu einem Ionenaustauscher nur noch entfernt aufrecht erhalten werden kann.

Alle angegebenen Messungen wurden bei 25° C mit wassergesättigtem Chinolin durchgeführt. Die experimentellen Einzelheiten sind im Text im Zusammenhang mit den jeweiligen Meßergebnissen aufgeführt.

Als oleophilen Elektrolyten haben wir in dieser Arbeit phenylchinolincarbonsaures Kalium — im weiteren mit *PCK* bezeichnet — gewählt. Dieses Salz ist weit weniger oleophil als das früher verwendete Chinin-*HCl*.

Tabelle 1. Verteilung von PCK zwischen Wasser und Chinolin (c in mol/l).

c in H_2O	c in C_9H_7N	$k = \frac{c_{H_2O}}{c_{Öl}}$
$0{,}077_0$	$0{,}12_3$	0,63
$0{,}076_0$	$0{,}12_4$	0,61
$0{,}048_5$	$0{,}071_5$	0,68
$0{,}047_0$	$0{,}073_0$	0,64
$0{,}019_5$	$0{,}020_5$	0,95
$0{,}010_9$	$0{,}009_1$	1,2

Die Verteilung wurde durch flammenphotometrische Kaliumbestimmung gemessen. Dazu wurde eine abgewogene Menge PCK zwischen vorgegebenen Flüssigkeitsmengen ins Gleichgewicht gerührt, und dann nach der *K*-Bestimmung im Wasser die Konzentration im Chinolin berechnet, da eine direkte Messung im Chinolin auf Grund der stark rußenden Chinolinflamme nicht

möglich war. Die bei flammenphotometrischen Konzentrationsbestimmungen an sich schon relativ großen Fehler werden durch dieses Verfahren noch vergrößert (bis zu 5%).

Als hydrophiles Salz haben wir *KCl* gewählt.

Tabelle 2. Verteilung von *KCl* zwischen Wasser und Chinolin.

c in H_2O	c in C_9H_7N	k
4,17	0,0091	458
0,976	0,0057	171
0,687	0,0045	153
0,212	0,0023	92
0,113	0,0016	71
0,100	0,0014	71
0,099	0,0015	66

Die *KCl*-Verteilung wurde wie in [1] durch potentiometrische Chlortitration bestimmt.

Die geringe Löslichkeit des *KCl* in Chinolin hat vor allem einen Vorteil: Wählt man nämlich die *PCK*-Konzentration so hoch, daß die *KCl*-Konzentration in der Ölphase daneben praktisch nicht mehr ins Gewicht fällt, kann man bei der Auswertung der Messungen auch das Diffusionspotential des *KCl* im Chinolin vernachlässigen.

Um nun einen Überblick darüber zu gewinnen, wie die *EMK* der Ölketten von der Art ihrer Herstellung abhängt, und bei welchem Verfahren sich das System am übersichtlichsten beschreiben läßt, haben wir die gleiche Kette auf drei verschiedene Arten hergestellt:

Die Ketten (a) wurden auf dem in der Einleitung beschriebenen Weg hergestellt.

Im Falle der Ketten (b) sind wir so vorgegangen, daß wir zunächst das *PCK* zwischen Wasser und Chinolin ins Gleichgewicht gerührt, dann die beiden Phasen getrennt, den wäßrigen Phasen *KCl* in verschiedenen Konzentrationen zugegeben und dann wieder die Ketten in einem *U*-Rohr zusammengesetzt haben.

Beim dritten Verfahren, Kette (c), haben wir zunächst wieder das *PCK* ins Gleichgewicht gerührt und dann die beiden Phasen getrennt. In je 50 cm³ der so erhaltenen Chinolin- und Wasserphase wurde dann *KCl* eingerührt und mehrere Zweiphasensysteme mit gleichem Gesamtgehalt an *PCK* und verschiedener *KCl*-Konzentration hergestellt. In einem *U*-Rohr, das an der Krümmung mit einem großen Hahn ver-

sehen war, wurden in beide Schenkel je eines der Zweiphasensysteme eingefüllt. Durch Öffnen des Hahnes wurde dann der Kontakt zwischen den beiden Chinolinphasen hergestellt. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß an den beiden Phasengrenzen in den Schenkeln vollständiges Gleichgewicht herrscht und alle Diffusionsvorgänge auf die Umgebung des Hahns beschränkt sind.

In der ersten Abbildung sind die drei Verfahren noch einmal schematisch nebeneinander gestellt.

Die zugegebene *PCK*-Menge entsprach in allen drei Fällen einer Konzentration von 0,124 n *PCK* in der Ölphase und (außer im Fall[a]) 0,076 n in der wäßrigen Phase, bevor *KCl* zugegeben wurde.

In der zweiten Abbildung sind die an den drei Ketten gemessenen Potentialdifferenzen ($\varphi_1 - \varphi_4$) aufgetragen; dabei ist die rechte Außenkonzentration (c_4) als Parameter willkürlich bei der *KCl*-Konzentration 1 *n* festgehalten. Die *EMK* wurde an zwei Kalomelelektroden gemessen, die durch gesättigte *KCl*-Heber mit den beiden wäßrigen Phasen verbunden waren.

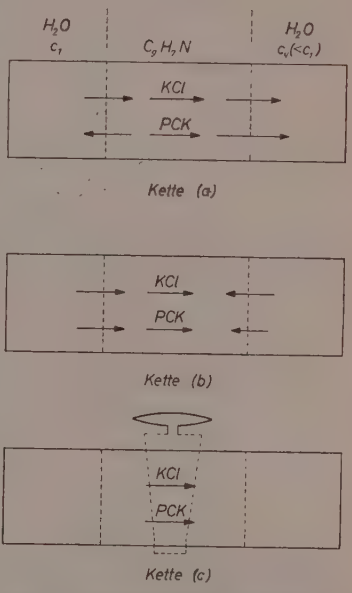


Abb. 1. Schematische Darstellung der drei Herstellungsverfahren (die Pfeile bezeichnen die Diffusionsrichtung der Elektrolyte).

Wir wollen zunächst den Verlauf der drei Kurven qualitativ diskutieren: Bei der Kette (a) hatten wir bei der Herstellung die Analogie zu einem festen Ionenaustauscher möglichst weitgehend zu erreichen gesucht. In den wäßrigen Phasen befand sich beim Zusammensetzen der Ketten nur *KCl*, während das oleophile *PCK* — analog den Festionen eines Ionenaustauschers — auf die Ölphase beschränkt war. Entsprechend zeigt auch der Potentialverlauf der Ölkette die größte Annäherung an die *EMK* an einem Kationenaustauscher (ohne Diffusionspotential). Die bestehenden Abweichungen sind vornehmlich auf die Diffusion des *PCK* aus dem Chinolin in die wäßrigen Phasen zurückzuführen (Abb. 1).

Diese Diffusion setzt einmal die Phasengrenzpotentiale und damit die gesamte *EMK* der Kette herab. Zum zweiten ist sie aber auch selbst Ursache eines Diffusionspotentials an den Phasengrenzen. Die beiden Diffusionspotentiale haben — unter der Annahme, daß die Beweglichkeit der Kalium-Ionen größer ist als die der organischen Anionen — in der Summe zwar das gleiche Vorzeichen wie die Summe der Phasengrenzpotentiale, reichen aber dem Betrage nach sicher aus,

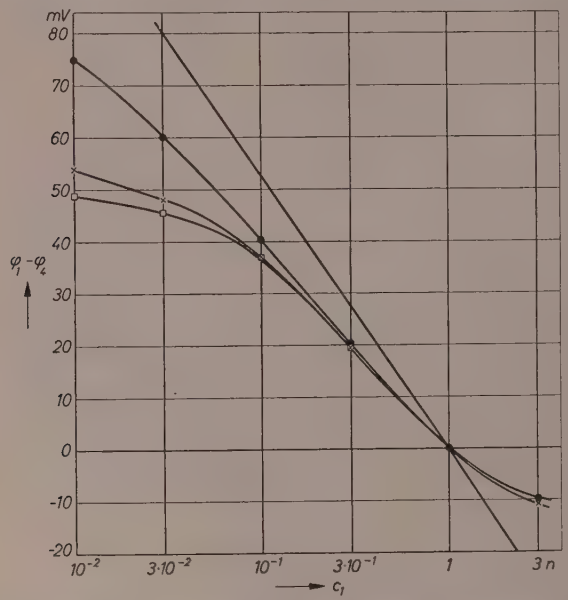


Abb. 2. EMK der Ölketten bei verschiedenen Herstellungsverfahren.
—●— Kette (a) —×— Kette (b)
—□— Kette (c) ——— Kationenaustauscher (ohne Diffusionspotential).

um den ersten Effekt, die Herabsetzung der Phasengrenzpotentiale zu kompensieren.

Bei der Kette (b) war das *PCK* vor Zugabe des *KCl* zwischen den beiden Phasen ins Gleichgewicht gerührt worden. Dieses Gleichgewicht wurde dann aber durch das zugegebene *KCl* wieder gestört, und zwar in dem Sinne, daß das *PCK* — im Gegensatz zur Kette (a) — nun aus den wäßrigen Phasen in das Chinolin diffundiert, wieder an beiden Phasengrenzen in verschiedenem Maße. Die Phasengrenzpotentiale der Kette

(b) werden also mit denen der Kette (c) weitgehend übereinstimmen, nur daß im Fall (b) ein Diffusionspotential den Betrag der EMK gegenüber dem Fall (c) ein wenig erhöht, und zwar um so mehr, je kleiner die KCl-Konzentrationen in den wäßrigen Lösungen sind.

Bei der Kette (c) liegen die übersichtlichsten Verhältnisse vor. An den Phasengrenzen herrscht vollständiges Gleichgewicht, und alle Diffusionsvorgänge sind auf das Innere der Ölphase beschränkt.

Um die EMK der Kette (c) zu berechnen, stellen wir das System durch das Schema

H_2O		C_9H_7N		H_2O
c_1^+	c_2^+	c_3^+		c_4^+
c_1^-	c_2^-	c_3^-		c_4^-
c_1^*	c_2^*	c_3^*		c_4^*
I		Hahn		II

dar, wobei die c^+ die Konzentration der Kalium-Ionen, die c^- die der Chlor-Ionen und die c^* die der Anionen der Phenylchinolincarbonsäure bezeichnen. Diese drei Größen müssen in allen drei Phasen der Elektroneutralitätsbedingung

$$c^+ = c^- + c^* \tag{1}$$

genügen. Wir wollen die Berechnung der Potentialdifferenz schrittweise vornehmen. Um zu dem Ausdruck für die Summe der Phasengrenzpotentiale zu gelangen, schreiben wir zunächst die für eine Phasengrenze gültige Gleichung

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 59 \log \frac{a_2^+}{a_1^+} - \frac{1}{F}(\mu_{01}^+ - \mu_{02}^+) . \tag{2}$$

Bei der Summierung über beide Phasengrenzen hebt sich die Differenz der chemischen Grundpotentiale heraus und wir erhalten

$$\Delta\varphi_G = 59 \log \frac{a_4^+ a_2^+}{a_1^+ a_3^+} . \tag{3}$$

Mit Hilfe der Elektroneutralitätsbedingung wird daraus

$$\Delta\varphi_G = 59 \log \frac{(c^- + c^*)_4 f_4^+}{(c^- + c^*)_1 f_1^+} \frac{(c^- + c^*)_2 f_2^+}{(c^- + c^*)_3 f_3^+} . \tag{4}$$

Da wir die PCK-Konzentration so hoch gewählt haben, daß die KCl-Konzentration in der Ölphase daneben praktisch verschwindet, können wir in dieser Gleichung in guter Näherung

$$(c^- + c^*)_{Öl} \approx c_{Öl}^* \tag{5}$$

schreiben. Ferner wollen wir die Einzelaktivitätskoeffizienten der Kalium-Ionen in den wäßrigen Phasen durch die mittleren Aktivitäts-

koeffizienten des KCl bei der betreffenden Ionenstärke der Lösung annähern. Und schließlich setzen wir

$$\frac{f_2^+}{f_3^+} \approx 1 \tag{6}$$

da die Konzentrationsunterschiede des PCK in der Ölphase nur klein sind, eine Tatsache, die wir auch experimentell nachgeprüft haben (siehe dazu den Abschnitt über die Berechnung der Diffusionspotentiale). Damit erhalten wir für die Summe der Phasengrenzpotentiale den Ausdruck

$$\Delta\varphi_G = 59 \log \frac{(c^- + c^*)_4 f_4^{KCl}}{(c^- + c^*)_1 f_1^{KCl}} \frac{c_2^*}{c_3^*} . \tag{7}$$

Nun müssen wir noch das Diffusionspotential im Inneren der Ölphase berechnen. Dabei kann auf die recht umständliche Berechnung des Diffusionspotentials des hydrophilen Elektrolyten, wie sie in der früheren Arbeit notwendig war, aus den schon erwähnten Gründen verzichtet werden. Wenn also ein Diffusionspotential im Inneren der Ölphase einen Beitrag zur EMK der Kette liefern soll, so kann es sich dabei im wesentlichen nur um die Diffusion des PCK innerhalb des Chinolins handeln. Dieses Diffusionspotential kann man nun durch die EMK-Messung an einer Ölkette gewinnen, in der sich ausschließlich PCK als Elektrolyt befindet. Die bei verschiedenen Außenkonzentrationen an einer solchen Kette auftretende EMK läßt sich dann als Diffusionspotential deuten, wenn man annimmt, daß sich die beiden Phasengrenzpotentiale weitgehend kompensieren. Das Ergebnis der Messungen ist in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Diffusionspotentiale von PCK in Chinolin.

c_2	c_3	1—4
$0{,}12_4$	$0{,}07_2$	$-4{,}_7$
$0{,}07_2$	$0{,}02_1$	$-6{,}_0$
$0{,}02_1$	($\approx$) 0,004	$-5{,}_2$

Die Messungen wurden in den schon beschriebenen U-Rohren mit Hahn durchgeführt, so daß an den beiden Phasengrenzen wieder vollständiges Gleichgewicht herrschte. Die angegebenen Konzentrationen gelten dabei für die Gleichgewichtskonzentrationen in der Ölphase (siehe Schema zur Berechnung der Kette (c)).

Um daraus die Größe des Diffusionspotentials in den uns interessierenden Ölketten zu gewinnen, müssen wir noch die Beeinflussung der PCK-Verteilung durch das KCl in den wäßrigen Phasen messen.

Tabelle 4. Verteilung von PCK in Gegenwart von *KCl*.

KCl in H_2O	PCK in H_2O	PCK in C_9H_7N	PCK in H_2O	PCK in C_9H_7N
0,00	$0{,}05_2$	$0{,}07_2$	$0{,}07_6$	$0{,}12_4$
0,01	$0{,}04_5$	$0{,}07_9$	$0{,}06_8$	$0{,}13_2$
0,03	$0{,}03_6$	$0{,}08_8$	$0{,}06_2$	$0{,}13_8$
0,10			0,04	0,16
0,30			0,02	0,18
1,00			(≈) 0,00	(≈) 0,20

Aus dieser Messung lassen sich die Konzentrationsgefälle des *PCK* berechnen, die auf Grund der unterschiedlichen Außenkonzentrationen des *KCl* im Inneren der Ölphasen herrschen. Daraus gewinnt man dann mit Hilfe der Werte in Tab. 3 die Diffusionspotentiale des *PCK* in den Ölketten. Dabei ergibt sich, daß diese nur von der Größenordnung 1 mV sein können, daß sich also die gesamte *EMK* der Ketten im wesentlichen aus den Phasengrenzpotentialen zusammensetzt.

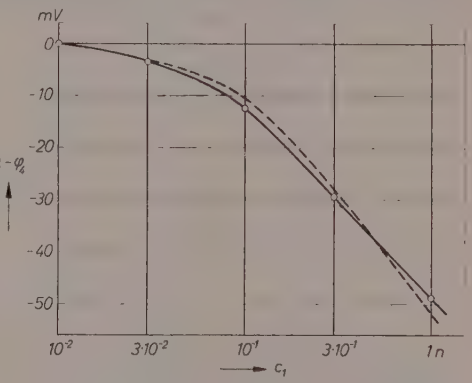


Abb. 3. Experimenteller und berechneter Verlauf der EMK an der Ölkette (c).
○ —— gemessen
berechnet.

Wir haben dann diese Phasengrenzpotentiale nach Gl. 7 unter Verwendung der in der Literatur angegebenen Aktivitätskoeffizienten für *KCl* berechnet. Zusammen mit den Diffusionspotentialen ergeben sie die in der dritten Abbildung dargestellte Kurve.

Bei der Darstellung der Kurven ist $c = 0{,}01\ n\ KCl$ willkürlich als Nullpunkt gewählt worden. Die berechnete Kurve zeigt unter Berücksichtigung der durchgeführten Näherungen eine befriedigende Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve.

Eine zusammenfassende Darstellung des elektrochemischen Verhaltens von Ölketten ist an anderer Stelle vorgesehen.

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 220—232 (1955).

The Abnormal Surface Energy of Atomized Sodium Chloride[1].

By

ERIC D. JONES[2], DAVID S. BURGESS and EDWARD S. AMIS

With 6 Figures.

(Received 12. 3. 55.)

Abstract.

Spherical particles of sodium chloride designated as atomized were produced by pouring molten sodium chloride onto a rapidly spinning wheel. These particles were shown by hygroscopicity, calorimetric, halogen sorption, and solubility measurements to have high surface energy. An atomized surface or skin having a thickness of the order of 10^{-5} cm. has been postulated. A total apparent surface energy of the oeder of 10^{-5} ergs per cm.^{2} has been calculated. A GIBBS' surface region is about 10^{-7} cm. thick which is about one per cent of the thickness of the atomized skin. If one per cent of the total energy (10^5 ergs/cm^2) is located in this GIBBSS' urface region, this would be 10^3ergs/cm.^{6}, which is not unreasonable.

Introduction.

The term "atomized" will be used with respect to sodium chloride to indicate small, smooth, glossy, spherical particles of the salt prepared in the unique way described in this paper.

From our experience with atomized metals it was believed that atomized salts would be less hygroscopic than are crystalline forms and would be advantageous for certain purposes in that the particles would be of uniform size and shape. Experiments with atomized sodium chloride have shown that it has anomalous surface properties.

Previous surface-energy studies have assumed that the energy per unit of area is constant. Deviations in sorptive power, solubility, and

[1] Support for part of this work by the Ordnance Department of the United States Army under Contract DA-23-072-ORD-25, carried out under the technical supervision of Picatinny Arsenal, is gratefully acknowledged.

[2] Abstracted from a thesis submitted by ERIC D. JONES to the graduate faculty of the Department of Chemistry of the University of Arkansas in partial fulfillment of the requirements for the Master of Science Degree.

heat of reaction have been attributed to variations in particle size: or, in porous materials. to the pore size and number of pores per particle.

The THOMSON-GIBBS equation[3] which relates the free surface energy of the solid to the relative solubilities of very large and very small crystals is

$$RT \ln \frac{a_2}{a_1} = 4rV \left(\frac{1}{l_2} - \frac{1}{l_1} \right) \quad (1)$$

where l_1 and l_2 are the lengths of the edges of the large and small crystals, respectively; a_1 and a_2 are the respective activities; V is the molar volume of the solid; r is the free surface energy; and R and T have their usual significance.

DUNDON and MACK[4] obtained measureable differences in solubility of calcium sulfate by using particles sized of the order of 0.3 μ. They applied these data to a corrected form of Equation (1). The heat of solution of small particles (10^{-4} cm.) of sodium chloride was measured by LIPSETT, JOHNSON, and MAASS[5], and the surface enthalpy, termed surface energy by these authors, was found to be 300 to 400 ergs/cm.^{2}.

Experimental Procedures.

Materials — The atomized material was obtained as follows: Sodium chloride, C. p., was placed in a platinum crucible and fused in an electric muffle furnace. As soon as the salt was liquid, it was poured onto a revolving wheel attached to the shaft of a DUMORE grinder motor. The motor speed was controlled to give a wheel velocity of 4000 rpm. The material thrown off the wheel was caught on a 4′ × 8′ aluminium tray, collected, and screened. The sieved particles were spherical (Figure 1) and varied in diameter from 0.297 mm. to less than 0.074 mm. The largest sieve fraction, the size of which can be controlled by the speed of rotation of the wheel, lies in the range of 0.177 to 0.250 mm. in diameter. The 60/80 sieve size was used throughout this investigation.

The crystalline material was C. p. sodium chloride. It had been heated to approximately 700° C. to drive off volatile impurities and to make its history resemble that of the atomized salt as closely as

[3] J. J. BIKERMANN, "Surface Chemistry", Academic Press Inc., New York 1948, p. 245.

[4] M. S. DUNDON and E. MACK, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 2480—5.

[5] S. G. LIPSETT, F. M. JOHNSON and O. MAASS, J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 1940.

possible. MORTON's salt, which is in the form of practically perfect cubes, was washed in ethyl alcohol and used in the halogen-sorption experiments.

Neither the atomized nor the crystalline salt changed the p_H of conductivity water when dissolved in this medium. It was assumed that any impurities in the atomized salt would be oxides of sodium and that therefore the p_H value would be an excellent criterion of purity.

Hygroscopicity Measurements — Samples of one gram each were weighed into tared petri dishes and placed in a chamber, the humidity

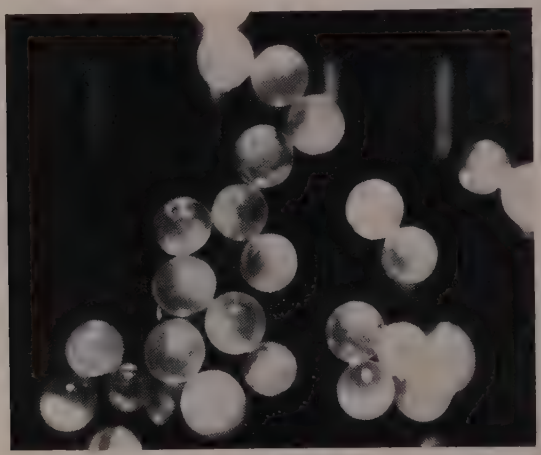


Fig. 1. Photomicrograph of Atomized Sodium Chloride.

of which was controlled by a saturated solution of sodium chloride. The samples were weighed daily for seven days, during which time the weight became constant. The atomized sodium chloride gained a maximum of 8.3 ± 0.5 mg./g. After this, the weight of the salt fell to a point at which there was an equilibrium weight gain of 1.3 ± 0.5 mg./g. at room temperature and 75% relative humidity. The latter value was substantially that obtained with crystalline salt, which indicates that the atomized material recrystallized to the normal salt.

The surface area of a one-gram sample is 146 cm.^{2}. The 8.3 mg. of water sorbed would dissolve, at room temperature, a layer of salt of approximately 1.1×10^{-5} cm. in thickness from the surface of the

spherical particles. It is thought that this represents the approximate thickness of an atomized "skin" or surface, because the behavior of the sample returned to normal after sorption of 8.3 milligrams of water per gram of salt.

The surface area, 146 cm.²/g., was calculated by assuming an average radius of 0.105 mm. for the 60/80 sieve-size spherical particles. Unpublished data from this laboratory have shown that the area thus calculated for particles of regular shape agrees with the area as determined by air permeability and photographic methods.

It is possible that the whole spherical particle is under strain. However, we have here treated the phenomenon of excess hygroscopicity as arising from a surface effect and have calculated the thickness

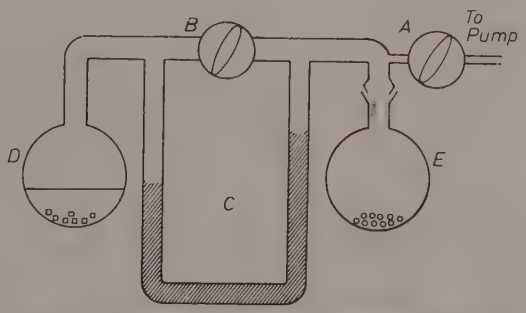


Fig. 2. System for Determining critical Humidity of Atomized *NaCl*.

of the surface layer. Since we shall continue to assume a surface rather than a volume effect it is perhaps well that we give some justification for our assumption. We offer the following reasons for our naive use of surface calculations. (1) The particles appear smooth and glossy under the microscope. (2) When the spheres are exposed to a humid atmosphere their surfaces crack (or "craze") as shown by microscopic examination. These cracks are small enough to permit capillary condensation. The surfaces of the particles are likewise increased. For these reasons the amount of moisture held by the "crazed" particles should be greater than that held by the smooth glossy particles. The reverse is true however. (3) The transient nature of the phenomena. (4) *X*-ray diffraction studies show the bulk of the atomized salt to be normal crystalline in nature.

The system devised for determining the difference between the critical humidity of the atomized and that of the crystalline salt is

shown in Figure 2. A weighed sample of dry, atomized sodium chloride was placed in Bulb *E*. The volume of this bulb was varied from one series of runs to another in order to determine the effect of sorption on the walls of the vessel. A saturated solution in equilibrium with excess crystalline sodium chloride was placed in Bulb *D*. The whole apparatus was put in a constant-temperature bath regulated at 26.5° C. $\pm$ 0.05°. The differential manometer, *C*, contained dibutyl phthalate. Stopcock *A* was first opened, and, by evacuating the system while alternately opening and closing Stopcock *B*, absorbed

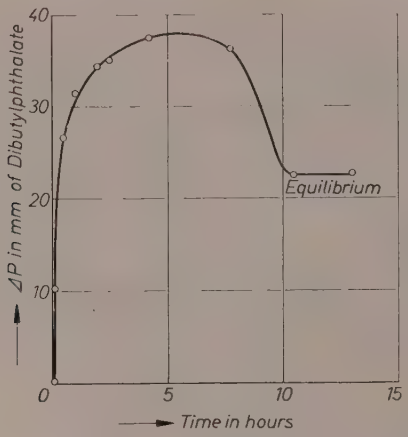


Fig. 3. The Rate of Water Vapor Sorption by Atomized *NaCl*.

gases were removed. Stopcock *A* then was closed. After one minute, during which time the vapor pressure in the system reached equilibrium with the saturated solution in *D*, Stopcock *B* was closed so that the two bulbs were connected only by the differential manometer.

Sorption of water vapor by the atomized salt caused a differential manometer reading which was measured by means of a cathetometer. This differential reading increased to a maximum in about seven hours and then decreased in about four hours to an equilibrium value as the atomized material was transformed to the normal crystalline form. The rate of water vapor sorptionis illustrated in Figure 3. The difference in the maximum and equilibrium values is the difference in the critical humidities of the atomized and crystalline sodium chloride of like purity. These values may be readily converted to express the difference

in critical humidity in terms of millimeters of mercury. The results of typical experiments are presented in Table 1.

Table 1. *Effect of Atomizing Upon Critical Humidity of Sodium Chloride.*

Sample Number	Max. pressure differential (mm. $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$)	Equil. pressure differential (mm. $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$)	Decrease in crit. humidity (mm. *Hg*)
1	37.5	22.7	1.1
2	52.6	40.3	1.0
3	51.0	38.0	1.0

While the absolute values (Table 1, Columns 2 and 3) are not reproducible because of changes of the glass surfaces resulting from cleaning, the difference between maximum and equilibrium values can be duplicated with samples from any given batch of atomized material. These differences in critical humidity for four batches of atomized salt are presented in Table 2.

Table 2. *Effect of Atomizing Upon Critical Humidity and Surface Energy of Sodium Chloride.*

Batch	Decrease in critical humidity (mm. *Hg*)	Surface energy (ergs/cm.^{2})
1	1.1	$7.5 \cdot 10^5$
3	0.4	$3.0 \cdot 10^5$
4	0.5	$3.7 \cdot 10^5$
5	0.8	$5.9 \cdot 10^5$

Extrapolation of the plot of pressure *vs.* concentration presented in Figure 4 correlates the decrease in critical humidity and the increase in solubility of the atomized salt. The values in Figure 4 were obtained by interpolation of data from international Critical Tables[6].

Calorimetric Measurements — The heat of solution of atomized sodium chloride and that of crystalline sodium chloride were measured in solutions of composition $NaCl \cdot 100\ H_2O$. The calorimeter used was a 250-ml. DEWAR flask surrounded by cork. The solution was stirred with a glass rod attached to a motor; the temperature was measured

[6] "International Critical Tables", Vol. 3, McGraw-Hill, 1929, p. 370.

with a BECKMAN thermometer. Because of the large amount of sample needed (8.17 grams) the heat of solution was measured for samples from only one batch of the atomized salt. This batch (Batch 2) is compared with Batch 1 with respect to surface energy at a later point in this paper. Samples from Batch 2 of 60/80 mesh gave the following heats of solution, expressed as calories per 0.14 mol $\pm$ 0.02 mol.:

Atomized *NaCl*: —145.4, —145.4, and —145.4.
Crystalline *NaCl*: —145.9, —145.9, and —145.7.

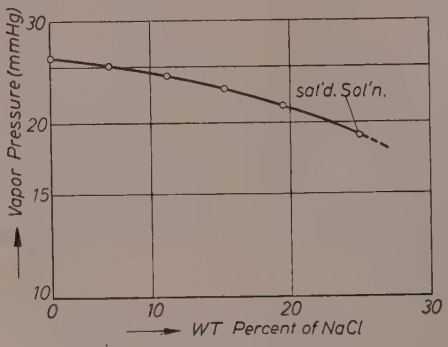


Fig. 4. Vapor Pressure of *NaCl* Solutions at 26.5° C.

The difference in the heat of solution is 0.5 $\pm$ 0.4 cal./0.14 mol. or 3.5 cal./mol. This gives a surface enthalpy value of 1.7 ($\pm$ 1.3) $\times$ 10^4 ergs/cm.^{2}.

Although the uncertainty of these measurements is only a little less than the difference in enthalpies, the reproducibility of the measurements is so great that the data are felt to be significant.

Halogen Sorption Experiments — Sorption of chlorine from carbon tetrachloride solution by both the atomized and the crystalline sodium chloride was studied. Fifty-milliliter samples of the CCl_4—Cl_2 solution were placed in glass-stoppered flasks, one of which contained 10.00 g. of the atomized sodium chloride and the other 10.00 g. of crystalline salt. One-millimeter samples of the solution were withdrawn periodically and each sample was added to an iodide solution. The resulting iodine was titrated with 0.010 *N* sodium thiosulfate. The change in the concentration of chlorine in the solution with time is presented in Table 3. The atomized salt at first sorbed a large amount of chlorine, part of which subsequently redissolved. The amount of chlorine sorbed

by the crystalline material reached an equilibrium value which remained constant for an indefinite period (Table 3). Plots of data from typical experiments are presented in Figure 5.

This same type of experiment was repeated, using bromine and then iodine. The ratio of maximum-to-minimum sorption by atomized sodium chloride was the same for all halogens. Ratios determined in four batches are presented in Table 4. The minimum sorption is believed to correspond to sorption after the sample has recrystallized to the normal salt. The increased sorption of the atomized salt indicates a greater surface energy.

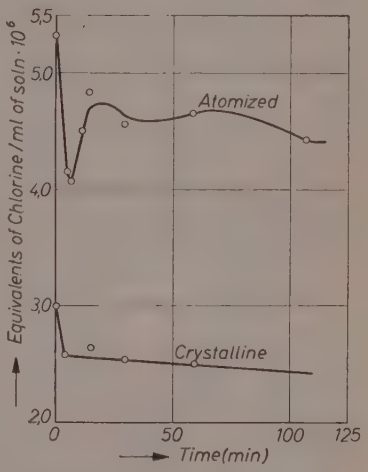


Fig. 5. Sorption Curves of Cl_2 by $NaCl$ by Titration.

Table 3. *Sorption of Chlorine by Sodium Chloride.*

Exposure time (min.)	Chlorine concentration (eq./ml. · 10^6)	Sorbed chlorine (mols/g. $NaCl \cdot 10^6$)
60/80 mesh atomized sodium chloride		
0	5.39	0.000
5	4.19	0.300
7	4.10	0.325
11	4.56	0.210
15	4.88	0.125
30	4.60	0.195
63	4.70	0.175
110	4.45	0.235
60/80 mesh crystalline sodium chloride		
0	3.01	0.000
3	2.60	0.100
7	2.60	0.100
15	2.65	0.090
30	2.55	0.115
150	2.50	0.125

Table 4. *Ratio of Maximum to Minimum Sorption of Halogens by Atomized Sodium Chloride.*

Batch number	Ratio of max./min. sorption	Average ratio
1	2.1, 3.1, 2.5, 3.0, 2.5	2.6
3	2.4	2.4
4	2.1, 2.0	2.1
5	2.5, 2.5, 2.2	2.4

Solubility Measurements — Results of attempts to measure the solubility of the atomized salt by means of concentration cells were not entirely satisfactory, because of (1) the transient nature of the effect, (2) the low capacity of the cell involved, and (3) the appearance of unexplained potentials. The difference in the solubilities of the atomized and the crystalline salt was of the same order of magnitude as that found by other means and indicated the greater surface energy of the atomized compared to the crystalline salt. Cells of the type

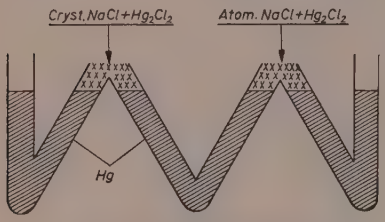


Fig. 6. Cell used in EMF Studies.

$$Hg|Hg_2Cl_2,\ NaCl\ \text{(atomized)}|NaCl—Hg_2Cl_2\ \text{(sat. soln.)}|NaCl\ \text{(cryst.)},\ Hg_2Cl_2|Hg$$

were used in order to reduce the liquid junction potential. Equal parts by weight of solid $NaCl$ and solid Hg_2Cl_2 were mixed thoroughly and poured in over the mercury. The electrodes were connected to a saturated $NaCl—Hg_2Cl_2$ solution by means of a small capillary tube which allowed the solution to flow into the cell. The resultant EMF values, as measured with a K-2 potentiometer, varied from 3 to 5 millivolts, with an average value of 4 millivolts. This corresponds to a solubility increase of approximately 12%.

A second cell in which the liquid junction potential was eliminated was of the type

$$Hg|Hg_2Cl_2,\ NaCl\ \text{(atomized)}|Hg|Hg_2Cl_2,\ NaCl\ \text{(crystalline)}|Hg.$$

The cell container was built in the form of a triple U (Figure 6) with mercury filling the lower portions of the U's. The solid mixtures of the salt samples and Hg_2Cl_2 were placed in the two middle legs, and the

cell was connected to the K-2 potentiometer through the outer legs. A solution saturated with $NaCl$ and Hg_2Cl_2 was added to the center compartment containing the salt samples. Values of EMF obtained from this cell were plotted as a function of time and the curve was extrapolated to zero time to obtain the values which are tabulated in Table 5.

Consolidation of Data — The data from this investigation are consolidated in Table 6 and Table 7.

Table 5. *Increase in Free Surface Energy of Atomized Sodium Chloride as Indicated by Concentration Cells.*

Batch	EMF (mv.)	Avg. EMF (mv.)	Solubility increase (%)	Free Surface energy (ergs/cm.^{2})
1	3.9, 3.4, 4.1, 4.6	4.0	12	$8.2 \cdot 10^5$
3	1.8, 1.2, 2.5	1.8	7	$5.2 \cdot 10^5$
4	2.4, 2.4	2.4	10	$7.2 \cdot 10^5$
5	1.3, 1.8	1.6	6	$4.3 \cdot 10^5$

Table 6. *Increase in Solubility of Atomized Sodium Chloride.*

Batch	EMF (mv.)	Increase in citical humidity (mm. *Hg*)	Increase in solubility (%)	
			From EMF	From crit. humidity
1	4.0	1.1	12	11
3	1.8	0.4	7	4
4	2.4	0.5	10	5
5	1.6	0.8	6	8

Table 7. *Increase in Surface Energy of Atomized Sodium Chloride.*

Batch	Ratio max./min. halogen sorption	Hygroscopicity (mg./g.)	Surface enthalpy (ergs/cm.^{2} $\times 10^{-5}$) Calorimetry	Surface energy (ergs/cm.$^2 \cdot 10^{-5}$)	
				EMF	Critical Humidity
1	2.6	—	—	8.2	7.5
2	—	—	0.17	—	—
3	2.4	9	—	5.2	3.0
4	2.1	8	—	7.2	3.7
5	2.4	8	—	4.3	5.9

The surface energy as calculated from EMF measurements, except in one batch, is higher than that obtained by other means, probably because the potentials used are extrapolated values. Although the concentration cells were designed to eliminiate liquid-junction potentials, the possibilities of local junction effects, wetting potentials, and potentials due to air trapped in the samples still remained. These and other undertermined effects lessen the certainty of the EMF measurements. The surface energy values calculated from these measurements, however, are substantiated by the surface energy values determined by the critical humidity measurements.

Discussion.

Proper treatment of Equation (1) results in the expression used in this investigation for calculating the free surface energy of the atomized sodium chloride. This expression is

$$\gamma_2 = D_2\left(\frac{irRt}{2M}\ln\frac{S_2}{S_1} + \frac{\gamma_1}{D_1}\right) \qquad (2)$$

where S_2/S_1 is the ratio of the solubility of the atomized salt to that of the crystalline; γ_2 and γ_1 are the respective free surface energies; D_2 and D_1 are the respective densities of the atomized and crystalline salt; i is $(1 - a + na)$ where a is the degree of dissociation and n is the number of ions per molecule; M is the molecular weight of the salt; and R and T have their usual significance.

By comparing the vapor pressure of pure water with that of a saturated solution of sodium chloride, the apparent degree of dissociation, α was calculated to be 0.7 and, thus, i was 1.7. For the sieve fraction used, the radius r was 0.01 cm. The densities were assumed to be equal.

In interpreting the water-sorption experiments it was assumed that each particle of sodium chloride was surrounded by a layer of saturated solution, because the weight of water gained corresponded to many molecular layers. The maximum-pressure differential attained results from the increased solubility of the atomized sodium chloride. The equilibrium-pressure differential represents the water vapor sorbed by the salt after it reverts to the crystalline form without appreciable change in surface area. The use of the difference between these pressures cancels the effect of adsorption by the walls of the glass container. Thus, the difference in the maximum and minimum water sorption represents the difference in the critical humidities of the crystalline and atomized sodium chloride at 26.5° C.

The increase in solubility of the atomized salt was determined from the water-sorption studies and from the EMF measurements, and substituted into Equation (2) to obtain the values of free surface energy shown in Table 7. Because the term γ_1/D_1 (400/2.16 erg cm./g.) for the crystalline salt made little contribution to the values in Table 7, it was disregarded.

Batch 1 and 2 of the atomized salt were prepared under similar conditions of temperature and humidity; thus, their surface energies should be comparable. Also, the value of the surface energy of Batch 1 should be essentially the same as the value of the surface enthalpy of Batch 2. These values, however, differ by a factor of 40. This difference may be explained by the fact that calorimetry involves the total sample, the bulk of which was shown by *X*-ray diffraction to be essentially crystalline in nature. On the other hand, the water-sorption experiments involved only the surface of the atomized particles. The ratio of the enthalpy to energy is 2.1% and is a measure of amount of strain in the crystal.

Assuming that the strains in the atomized salt are in the surface of the particles, the thickness of the atomized skin may be calculated as $8 \cdot 10^{-5}$ cm. This value, calculated from hygroscopicity measurements, is $1.1 \cdot 10^{-5}$ cm. It might be expected that the thickness so calculated from hygroscopicity measurements would be low because the recrystallization to normal sodium chloride would be initiated by a slight disturbance of the equilibrium,

$$NaCl \text{ (atomized)} \leftrightharpoons NaCl \text{ (sat. soln.)}.$$

It might be suggested that some of the results obtained with the atomized salt, e.g., humidity and sorption data, could be explained if the surface of the atomized sodium chloride possessed cracks and capillaries in which capillary condensation took place, followed by recrystallization in the cracks and capillaries. We feel that the possibility of such cracks and capillaries has been eliminated by the apparent smothness of the surface as revealed by photomicrographs. Other evidence given in this manuscript points to the source of the abnormal behavior of the atomized salt as being abnormal surface *energy* rather than abnormal surface *area*.

The halogen-sorption experiments demonstrate that, initially, the adsorptive power of the atomized salt is approximately twice that of the crystalline salt. However, this does not mean that the surface

energy of the atomized salt is twice that of the crystalline salt. Rather, it indicates that it is equal to an undetermined higher power of the surface energy of the normal salt.

Attempts to carefully study the particles in the electron microscope were unsuccessful. The particles, being extremely unstable because of their high surface energies, were observed to sublimate and disintegrate at such a rate as immediately to cloud the view screen, and it was impossible to obtain pictures of the surfaces. The vaporized particles gave a normal electron-diffraction pattern for *NaCl*. Confirmation of the high energy content of the spherical particles was found in their behavior when they were added to saturated sodium chloride solution. The particles actually were seen to explode. Apparently the metastability of the salt was so great that intimate contact with the normal ions in a saturated solution catalyzed their instant return to the stable state. This metastability made difficult any measurements on the atomized salt and probably accounts largely for the lack of precision noted in the experimental results.

The total apparent free surface energy of 10^5 ergs/cm.^{2} reported here seems improbably large, even though supported by the observations mentioned in the preceding paragraph. A GIBB's surface region is about 10^{-7} cm. thick which is about one per cent of the thickness (10^{-5} cm.) found for the atomized skin. If one per cent of the total apparent surface energy is located in this GIBB's surface region, this would be 10^3 ergs/cm.^{2}. This is not unreasonable. Moreover, this is the value of the energy that compares to the values of other free surface energies recorded in the literature.

Contribution from the Department of Chemistry and the Institute of Science and Technology, University of Arkansas Fayetteville, Arkansas.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 233—237 (1955).

Inversion of the Positive Joshi Effect with 'Aging' under Discharge.

By

S. R. Mohanty.

With 2 Figures.

(Received 21. 2. 55.)

Abstract.

The positive Joshi effect $+\Delta i$ at constant applied potential V in the range $V_m - V_i^I$ (where V_m is the potential for breakdown and V_i^I that for the reversible change $+\Delta i \rightleftharpoons -\Delta i$) changes sign (to the negative *effect* $-\Delta i$) under continuous exposure to discharge ('aging'). This has been ascribed to increased cathode emission due to progressive diminution in the surface work function.

Introduction.

The Joshi effect[1, 2] *viz.*, the instantaneous and reversible photovariation (enhancement $+\Delta i$ and diminution $-\Delta i$) of the current i of the (chiefly low frequency electrodeless) gas discharge, has been observed in a number of gases and vapours, elemental and compound, over a wide range of the operative conditions, *e. g.*, the applied potential[3, 4] V, the intensity[5] I of the irradiating light, continued exposure to discharge[6, 7] ('aging'), etc. The gas or vapour is enclosed in the annular space of a glass Siemens' ozonizer, and at a given alternating V, the current i is measured with an indicator, *e. g.*,

[1] S. S. Joshi, Proc. Indian Sci. Congr., Chemistry Section, Presidential Address (1943).

[2] S. S. Joshi, Proc. Indian Acad. Sci. A **22** (1945) 389.

[3] S. R. Mohanty and G. S. Kamath, J. Indian chem. Soc. **25** (1948) 405.

[4] S. R. Mohanty, J. Jayaraman and G. V. G. Krishna Rao, J. Phys. Soc. Japan **9** (1954) 576.

[5] S. R. Mohanty and G. S. Kamath, J. Indian chem. Soc. **25** (1948) 467.

[6] S. R. Mohanty, J. Indian chem. Soc. **28** (1951) 487.

[7] S. R. Mohanty, J. chem. Physics **21** (1953) 1908.

a vacuum thermocouple—galvanometer system, in dark (i_D) and under light (i_L). The net *effect* is given by

$$\pm \Delta i = i_L - i_D;$$

the relative *effect*, expressed as a percentage, *i. e.*,

$$\pm \% \Delta i = (\pm \Delta i / i_D) \times 10^2,$$

is, however, more suited for purposes of comparison.

It is of interest that the positive *effect*[4] $+\Delta i$ is small at low V and increases initially with V to a maximum at V_m the 'threshold

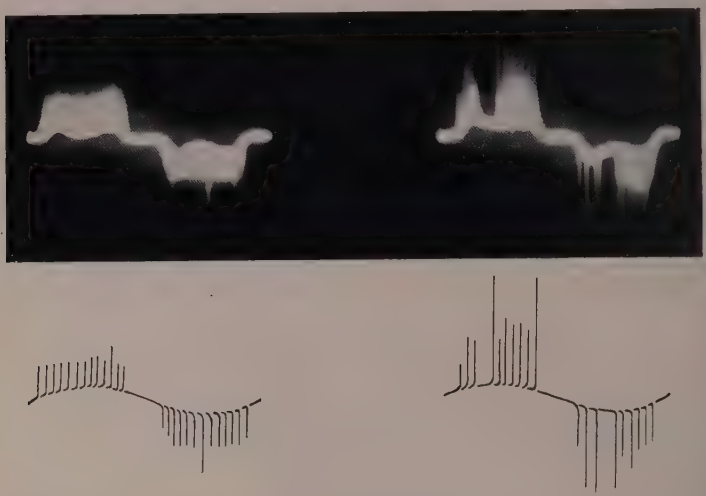


Fig. 1. Cathoderay oscillograms of the discharge current, in dark and under light. There are a number of pulses or damped oscillations every half cycle. While the amplitude of certain pulses is increased by light (corresponding to $+\Delta i$), that of others is diminished (corresponding to $-\Delta i$). Thus, $+\Delta i$ and $-\Delta i$ occur simultaneously; the algebraic sum is shown by the integrating indicator, *e. g.*, the thermocouple—galvanometer system.

potential' of the self-maintained discharge[8]. Above V_m, $+\Delta i$ decreases rapidly and reversibly changes sign (to the negative *effect* $-\Delta i$) at an inversion potential V_i^I. Beyond V_i^I, $-\Delta i$ first increases rapidly, and diminishes comparatively less rapidly thereafter. At a given V in the range $V_m - V_i^I$, $+\Delta i$ at low I initially increases linearly

[8] S. R. MOHANTY, Communicated.

with I to a maximum at a critical intensity I_c, diminishes thereafter and changes sign, also reversibly, at an inversion intensity I_i; beyond I_i, $-\Delta i$ increases progressively[5, 8]. Current oscillograms (Fig. 1) reveal simultaneous occurrence[10–12] above V_m and I_c, of intrinsic ($+\Delta i$) and intrinsic ($-\Delta i$) represented respectively by an increase (in number or/and amplitude) of certain pulses and decrease of others; the current indicator, *e. g.*, the thermocouple-galvanometer system, is an integrating device, and therefore, shows the balance[8].

Inversion of the Positive Joshi Effect with 'Aging'.

It is a general finding that $-\Delta i$ is negligibly small in a *freshly prepared* tube, and increases with the time t of continuous exposure to

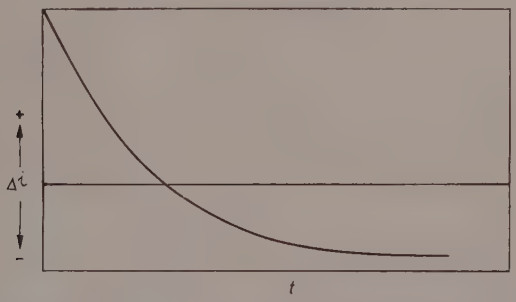


Fig. 2. Inversion of the positive Joshi effect during 'aging' under discharge. [Δi, Joshi effect; t, time of continuous exposure to discharge.]

discharge, at constant V ($>V_i^I$), to a stationary maximum value after a certain 'aging'[1, 6]. The author[6, 7] has shown that the $-\Delta i - t$ data are satisfactorily represented by the relationship

$$(-\Delta i_{\max}) - (-\Delta i_t) = [(-\Delta i_{\max}) - (-\Delta i_o)]\, e^{-k_- t},$$

where $-\Delta i_o$ and $-\Delta i_t$ are the $-\Delta i$ values at the commencement of the discharge ($t = 0$) and at time t respectively, $-\Delta i_{\max}$ that of the final maximum, and k_- a constant. It is significant[8] that whilet

[9] B. M. Shukla, Proc. Indian Sci. Congr., Chem. Sect., Part III, Abstract 33 (1949).

[10] S. S. Joshi, Proc. Indian Sci. Congr., Phys. Sect., Part III, Abstract 25 (1947).

[11] D. P. Jatar, J. Sci. Industr. Res. B **9** (1950) 283.

[12] S. R. Mohanty, J. Indian chem. Soc. **30** (1953) 9.

$+\Delta i$ below V_m diminishes with t to a constant minimum, $+\Delta i_m$, according to the equation

$$(+\Delta i_t) - (+\Delta i_m) = [(+\Delta i_o) - (+\Delta i_m)]\, e^{-k_+ t},$$

$+\Delta i$ in the range $V_m - V_i^I$ changes (sign)[9] to a constant maximum $-\Delta i_{\max}$ (Fig. 2). This inversion during 'aging' is representable by the (single) relationship[8]

$$(-\Delta i_{\max}) \pm (\pm \Delta i_t) = [(-\Delta i_{\max}) + (+\Delta i_o)]\, e^{-k_\pm t},$$

and is presumably therefore, a continuous process, as are the changes in $-\Delta i$ and $+\Delta i$.

The Mechanism of Inversion.

For the occurrence of $\pm \Delta i$, Joshi[10, 13, 14] postulates that (*a*) an adsorption-like electrode layer consisting of excited particles, ions and electrons is formed under discharge; (*b*) light releases electrons from this layer; (*c*) negative ion formation due to capture of the photoelectrons by excited neutral particles reduces i to give $-\Delta i$, mainly as a space charge effect; and (*d*) uncaptured photoelectrons, and their secondaries produced under the applied fields, cause $+\Delta i$.

The author[15] has shown that at and above V_m, the dielectric cathode is characterized by a high photoelectron activity and low work function Φ on account of an electron residuum from the antecedent half cycle. The electrons emitted from this layer by the external light possess velocities spread over the range from zero to a maximum, $v_{\max}$, obtainable from the Einstein equation,

$$\tfrac{1}{2}\, m v_{\max}^2 = h\nu - \Phi,$$

the symbols having their usual significance. Furthermore, dn, the total number of electrons of all velocities ejected in unit time by unit intensity of absorbed light of frequency range between ν and $\nu + d\nu$, is given by

$$dn = F(\nu)\, d\nu,$$

where $F(\nu)$ is the spectral distribution function[16]. It is only the slower

[13] S. S. Joshi, Current Sci. **16** (1947) 19.

[14] S. S. Joshi, Proc. Indian Sci. Congr., Phys. Sect., Part III, Abstract 26 (1946).

[15] S. R. Mohanty, Communicated.

[16] S. R. Mohanty, J. chem. Physics **22** (1954) 1010.

of the photoelectrons which, through attachment to the electronegative elements in the discharge, form slow moving negative ions which bring about $(-\Delta i)$. High velocity photoelectrons, on the other hand, escape attachment (since the attachment probability[17] is generally an inverse function of the electron energy). Those of the unattached photoelectrons which cross the space charge barrier[18], and their secondaries, cause $+\Delta i$ [15]. This accounts for the co-occurrence of $(+\Delta i)$ and $(-\Delta i)$. The work function Φ diminishes[6] under continued exposure to discharge, and therefore, the emission is enhanced. The number of photoelectrons attached, the space charge density and consequently $(-\Delta i)$ increase. Simultaneous increase in the number of high velocity electrons does not lead to a proportional increase in $(+\Delta i)$ due to increased impermeability of the enhanced space charge barrier. Consequently, the observed $+\Delta i$ decreases, and changes sign when $(-\Delta i)$ becomes larger than $(+\Delta i)$.

Acknowledgment.

Grateful thanks of the author are due to Prof. S. S. Joshi for his kind interest in the work.

Physico-chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras, India.

[17] L. B. Loeb, Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1939.

[18] S. R. Mohanty, J. physic. Chem. **58** (1954) 178.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 238—241 (1955).

Order-Disorder Phenomena in Iron Sulphides $Fe_{1-\delta}S$.

By

F. K. Lotgering.

With 2 Figures.

(Received 22. 2. 55.)

Introduction.

Néel[1] and Bertaut explain the magnetic behaviour of the Fe sulphides as follows. The cation lattice of the $NiAs$ structure, in which these materials crystallize, is composed of a series of hexagonal layers perpendicular to the c-axis and may be divided into two sublattices, formed by the series of even- and odd-numbered layers respectively. If the antiferromagnetic interaction between two neighbours in succeeding layers is sufficiently stronger than between two neighbours in the same layer, then an order of spins can occur in such a way that the two sublattices are magnetized in opposite directions. FeS has equivalent sublattices and is an antiferromagnetic. In $Fe_{0.875}S$ (Fe_7S_8) the available cation sites are not all occupied. Bertaut[2] showed from X-ray data obtained on a natural single crystal that the vacancies form a lattice which completely fits in one sublattice. As a consequence of this superstructure $Fe_{0.875}S$ is a ferrimagnetic, symbolized by $\overrightarrow{Fe_4}|\overleftarrow{Fe_3}\square|S_8$. The same idea was the starting point for our investigations on synthetic, polycrystalline materials.

Crystallographic properties.

The antiferromagnetic preparations $Fe_{1-\delta}S$ ($0.07 < \delta < 0.10$) give the X-ray patterns of the pure $NiAs$-structure. In the diagrams of the ferrimagnetic ones ($0.10 < \delta < 0.125$) some additional reflections appear at low scattering angles which can be attributed to the superstructure proposed by Bertaut. In particular the 001 line, which is absent in the pure $NiAs$ structure, appears. For $Fe_{0.875}S$ the intensity of the 001 reflection was measured as a function of the temperature: Fig. 1 shows that the transition temperature $T_{\downarrow}$ at which the order of vacancies disappears is about 320° C and that $T_{\downarrow}$ shows a temperature hysteresis of about 15° C.

[1] L. Néel, Rev. mod. Physics **25** (1953) 58.

[2] F. Bertaut, Acta crystallogr. **6** (1953) 557.

Magnetic properties.

σ, the magnetization per gram for $H = 8000\,Oe$ and $1/\chi$, the reciprocal susceptibility per gram have been measured as a function of T (Figs. 1 and 2). We prepared the samples using a method to prevent oxidation as much as possible. Without this precaution we found $1/\chi$ — T curves of the type published by BENOIT[3], an example of which is shown in Fig. 1 (dashed curve). We attribute the shape of this curve between 350 and 600° C, which is poorly reproducible, to a trace of ferromagnetic impurity, probably Fe_3O_4 (CURIE temperature 585° C).

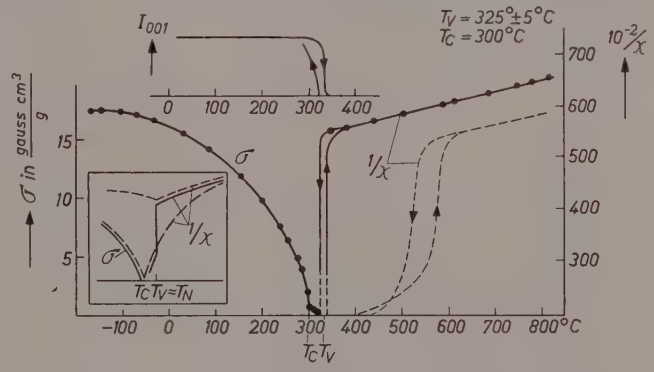


Fig. 1. $Fe_{0.875}S$. The magnetization σ per gram for $H = 8000\,Oe$, the reciprocal susceptibility χ^{-1} and the intensity I_{001} of the 001 reflection as a function of the temperature. Inset: explanation of the experimental curves from T_V, T_C and T_N.

The $1/\chi$ — T curve of $Fe_{0.875}S$ follows the CURIE-WEISS law down to 320° C, and drops sharply below this temperature, which coincides with T_V (in both cases a hysteresis of about 15° C is found). The kind in the $1/\chi$ — T curve of $Fe_{0.90}S$ at 330° C is of the same kind as found for the sulphides with $\delta < 0.10$ by HARALDSEN[4] and BENOIT[3] and is interpreted as a NÉEL temperature T_N. This transition point ("β-transition" of HARALDSEN) is practically independent of the composition and therefore we suppose that for $Fe_{0.875}S$ also $T_N = 330°$ C, but it is experimentally not observable on account of the coincidence with T_V. Analogous to $Fe_{0.875}S$ we suppose that for $Fe_{0.90}S$ the order of the vacancies occurs in the temperatures range in which the $\frac{1}{\chi}$ — T

[3] R. BENOIT, C. R. **234** (1952) 2174.

[4] H. HARALDSEN, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937) 78; **246** (1941) 169.

curve starts to deviate from the behaviour of an antiferromagnetic, i. e. $T_V = 300 \pm 10°$ C.

Now the experimental σ — T and $1/\chi$ — T curves can be obtained from the temperatures T_V, T_N and the CURIE temperature T_C in a simple way if we suppose a normal antiferromagnetic behaviour for $T > T_V$ and a normal ferrimagnetic behaviour for $T < T_V$ (Figs. 1 and 2, inset.).

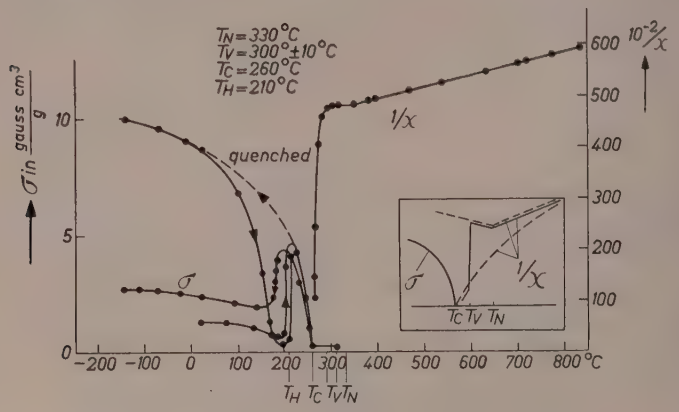


Fig. 2. $Fe_{0.90}S$. For meaning of symbols see Fig. 1.

Transitions in $Fe_{0.90}S$.

The *Fe* sulphides with compositions in the narrow zone between the antiferromagnetic ($\delta < 0.10$) and ferrimagnetic region ($\delta > 0.10$) show an anomalous σ — T curve (Fig. 2). The σ — T curve has a peak which shows temperature hysteresis. After annealing at 190° C (at the foot of the peak) we find that the material is only weakly ferrimagnetic at 20° C ($\sigma \sim 1 \frac{\text{gauss cm}^3}{g}$. On the other hand after annealing at 220° C (at the top of the peak) and subsequent quenching we find at lower temperatures a σ — T curve with high σ-values. Heating from that state causes σ to decrease (above 150° C in an irreversible manner: σ also decreases at a constant temperature) and the sample becomes practically non-ferrimagnetic at the foot of the peak (190° C).

The most simple interpretation of these facts is as follows: when the temperature decreases the spins order at $T_N = 330$ °C. Then, at $T_V \sim 300°$ C, the vacancies start to order so that the material changes

from an antiferromagnetic into a ferrimagnetic with a CURIE temperature $T_C = 260°$ C. At $T_H = 210°$ C, however, the order of vacancies disappears so that the material becomes antiferromagnetic again. HARALDSEN[4], who observed these phenomena from susceptibility measurements on $Fe_{0.91}S$, called the transition point T_H the "AntiCURIE temperature".

The order-disorder transformation of the vacancies is a diffusion process that can be suppressed by quenching from the top of the peak: the distribution of vacancies at 220° C is frozen in and at lower temperatures we find a $\sigma - T$ curve which is the extrapolation of the curve between T_C and T_H. The irreversible decrease of σ above 150° C shows that starting from that temperature the diffusion process becomes observable during the measurement.

It is striking that T_H appears in a temperature region in which the spontaneous magnetization increases strongly. This fact suggests the following explanation. Because $T_N > T_C$ the state with ordered vacancies is less favourable than the disordered one from the point of view of magnetic (exchange) energy. The vacancies order at T_V because this order is caused by an energy of another origin (probably electrostatic, as BERTAUT[2] has suggested). When the temperature is further decreased the difference of exchange energy between the ordered and disordered states still increases considerably because T_V is not far below T_N. Then the energy balance can turn over in favour of the disordered state. In this way the explanation of the anomalous $\sigma - T$ curve is based on a coupling between the two order processes (i. e. of spins and of vacancies). The coupling follows empirically from the fact that $T_C < T_N$ and will be proportional to $T_N - T_C$, thus it increases with decreasing sulphur content ($Fe_{0.875}S$: $T_N - T_C = 25°$C; $Fe_{0.90}S$: $T_N - T_C = 60°$ C). A calculation of the free energy, based on the WEISS- and the BRAGG-WILLIAMS-approximations for the order-disorder processes, assuming a coupling term of the most simple form, showed that the transitions described are indeed fundamentally possible. Essential in the calculation is the assumption that the order-disorder transition of the vacancies is one of the first kind. This is theoretically justified for a 1:8 order and is not contradicted by the experiment (Fig. 1). A more detailed account of this investigation will be given in due time.

Philips Research Laboratories N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven-Netherlands.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 242—245 (1955).

Messung sehr kleiner Anilindampfdrucke.

Von

H. Röck.

Mit 3 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 3. 3. 55.)

I. Aufgabenstellung.

In der Literatur findet man zuverlässige Werte für die Dampfdrucke organischer Substanzen für Drucke von 50 Torr und darüber. Für kleinere Werte fehlen meistens Messungen. Wenn aber Meßwerte vorliegen, so ist die Abweichung von der $\ln p/1/T$-Geraden in fast allen Fällen positiv. Das bedeutet, daß entweder gelöste Gase oder leichterflüchtige Verunreinigungen den Dampfdruck nach höheren Werten hin verfälschen. Leichterflüchtige Verunreinigungen können durch unsachgemäße Darstellungs- und Reinigungsmethoden (Ausäthern) eingeschleppt werden. — Zur Auswertung von Dampfflüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen wurde der Wert des Anilindampfdruckes bei 40° C und 51,5° C benötigt. Angaben über Anilindampfdrucke unter 50 Torr machen L. Ebert, H. Tschammler und F. Kohler[1]; L. Ebert, H. Tschammler, O. Fischer und F. Kohler[2]; F. J. Garrick[3]; T. E. Jordan[4] und J. Timmermanns[5]. G. W. Thomson[6] diskutiert die Methoden der Messung kleiner Dampfdrucke.

---

[1] L. Ebert, H. Tschammler und F. Kohler, Mh. Chem. **81** (1951) 63.

[2] L. Ebert, H. Tschammler, O. Fischer und F. Kohler, Mh. Chem. **81** (1950) 551.

[3] F. J. Garrick, Trans. Faraday Soc. **23** (1927) 560.

[4] T. E. Jordan, Vapor pressures of organic compounds, Interscience (1954).

[5] J. Timmermanns, Physico chemical constants of pure organic compounds, Elsevier (1950).

[6] G. W. Thomson, Determination of vapor pressure, in „Physical Methods of organic chemistry, editor A. Weissberger Vol I 1."

II. Ausführung der Messungen.

Drei verschiedene Methoden wurden angewandt:

1. Bestimmung der in einem bestimmten Volumen gesättigten Anilindampfes enthaltenen Masse, woraus der Sättigungsdruck über $pV = nRT$ berechnet werden kann.
2. Dampfdruckmessung mit *Hg*-Manometer.
3. Dampfdruckmessung mit Anilinmanometer.

Das verwendete Anilin war bei ungefähr 100 Torr über eine Kolonne mit 15 theor. Böden rektifiziert worden.

Zu 1. Die Versuchsanordnung ist auf Abb. 1 wiedergegeben; der große Kolben, Hähne und Leitungen hatten Zimmertemperatur, das kleine Rundkölbchen mit dem Anilin wurde im Dewargefäß auf Temperaturen zwischen —6° C und Zimmertemperatur gehalten. Das Anilin

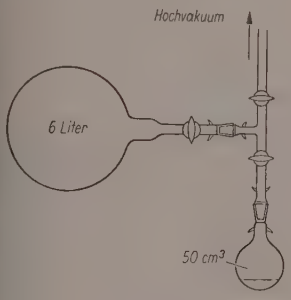


Abb. 1.

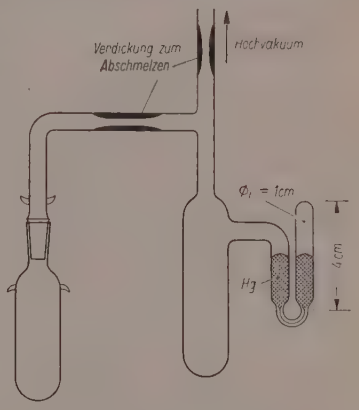


Abb. 2.

wurde im Hochvakuum mehrmals eingefroren und wieder aufgetaut, um Gase und leichtflüchtige Verunreinigungen zu entfernen; eine restlose Entgasung ist bei dieser Methode nicht nötig. Der große Kolben wurde auf Drucke $< 10^{-3}$ Torr evakuiert und dann mit dem Anilinkölbchen verbunden und von der Hochvakuumapparatur abgeschlossen. Es wurde $1^1/_2$ h zur Einstellung des Gleichgewichts gewartet, dann der Hahn am großen Kolben geschlossen und der Kolben von der Apparatur getrennt. In den Kolben wurde nun 2 *n*-Schwefelsäure eingesaugt, Luft eingelassen, mehrmals gespült und das Anilin titrimetrisch als Tribromanilin bestimmt. (Bei 17° C rd. 13 mg Anilin, bei —6° C rd. 2 mg Anilin im 6-ltr-Kolben.)

Zu 2. Das Manometergefäß zeigt Abb. 2. Im kleinen Rundkölbchen wurde Anilin eingefüllt, unter Hochvakuum mehrmals eingefroren und aufgetaut, wobei etwa die Hälfte der Anfangsmenge abdestillierte. Auf Gasfreiheit wurde geprüft, indem die Substanz auf Zimmertemperatur erwärmt und der sich einstellende Inertgasdruck mit einem Kompressionsmanometer gemessen wurde. Als nach Stehen über Nacht der Restgasdruck nur noch $5 \cdot 10^{-4}$ Torr betrug, wurde das Anilin vom Rundkölbchen in das eigentliche Manometergefäß destilliert und dieses vom Rest der Apparatur abgeschmolzen. Bei der Messung tauchte das ganze Gefäß in ein großes, thermostatiertes Wasserbad ein. Die Ablesung der Höhe der Quecksilberkuppen erfolgte mit einer Kathetometerspindel; Meniskus- und Temperaturkorrektionen wurden berücksichtigt.

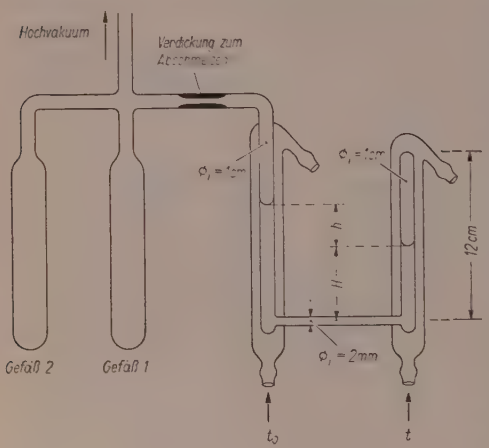


Abb. 3.

Zu 3. Das Anilin wurde ähnlich vorbehandelt wie unter 2. beschrieben und zusätzlich einige Male von Gefäß 1 nach 2 und umgekehrt destilliert (siehe Abb. 3). Nachdem der Restgasdruck nur noch $5 \cdot 10^{-4}$ Torr betrug, wurde die Substanz in das eigentliche Manometer eindestilliert, welches dann abgeschmolzen wurde. — Auf der Seite der Schmelzstelle wurde Eiswasser umgepumpt, während die andere Seite durch einen Thermostaten auf Meßtemperatur gebracht wurde. Der Sättigungsdruck bei der Temperatur t ist

$$p_t = p_0 + 0{,}7355\,[h\varrho_0 + H(\varrho_0 - \varrho_t)] \text{ in Torr.}$$

Der Wert für p_0 wurde bei den Messungen nach Methode 1. bestimmt, h und H [cm] wurden mit einem Kathetometer gemessen und ϱ_0 und ϱ_t [g/cm³] aus dem Buch von J. Timmermanns[5] entnommen. Es wurde nachträglich auf Gasfreiheit geprüft, indem ermittelt wurde, ob bei gleicher Temperierung beider Schenkel eine Höhendifferenz auftrat. Dies war bei 21,6° C und 0° C nicht der Fall.

III. Meßergebnisse und Diskussion.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen nach den drei Methoden aufgeführt.

Tabelle 1. Dampfdrucke des Anilin.

Methode 1		Methode 2		Methode 3	
t °C	p Torr	t °C	p Torr	t °C	p Torr
—5,9	0,056	35,8	1,41	30,2	0,95
0,0	0,096	40,3	1,85	35,0	1,32
9,3	0,21	45,7	2,64	37,6	1,56
12,9	0,27	50,1	3,42	40,1	1,84
17,4	0,38	60,8	6,59	42,5	2,12
19,9	0,48	65,0	8,16	45,1	2,49
		70,8	11,17	45,7	2,58
		80,1	17,90	50,6	3,50
				56,0	4,80
				60,0	6,44

Vergleicht man die vorliegenden Werte mit den Angaben von Ebert und Mitarbeitern[1, 2], so liegen deren Werte meistens höher. Dies hat zur Folge, daß die von den Autoren[1, 2] berechneten Aktivitätskoeffizienten des Anilins meistens niedriger sind als die mit den vorliegenden Werten berechneten. Im $\ln_{10} p/1/T$-Diagramm ergeben die Meßwerte eine praktisch gerade Linie. Als Interpolationsfunktion im Temperaturbereich von 80° bis 0° C kann die Gleichung

$$\ln_{10} p = 8{,}977 - 2728 \cdot \frac{1}{T}$$

verwendet werden; die mittlere Abweichung in $\ln_{10} p$ beträgt $\pm$ 2%. Die Messungen bei den großen Drucken schließen gut an die kleinsten gemessenen Werte von Ramsay und Young[7, 5] an, doch liegen diese Werte etwas höher (0,4 bis 1 Torr) als die hier gemessenen. Vergleichsweise sind die Meßwerte nach Methode 1 ungenauer als die Werte nach Methode 2 und 3.

Herrn Prof. Dr. W. Jost danke ich für die Anregung zu diesen Messungen.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen.

[7] Ramsay und Young, J. chem. Soc. [London] **47** (1885) 42.

Buchbesprechungen.

Verteilungsverfahren im Laboratorium von E. Hecker. Mit einem Geleitwort von A. Butenandt. Monographie zur Angewandten Chemie u. Chemie-Ingenieur-Technik Nr. 67. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstraße. 1955. 229 S., 89 Abb., 74 Tab. Kart. DM 19,—.

Die Trennung, Reinigung und Charakterisierung von Verbindungen war seit altersher eine der wichtigsten Aufgaben der Chemiker, und so ging der Fortschritt in der chemischen Forschung stets Hand in Hand mit der Verbesserung dieser Grundoperationen. Für die moderne Chemie ist die Entwicklung hochwirksamer Trennverfahren besonders charakteristisch, und viele der großen Erfolge in jüngster Zeit, vor allem auf dem Naturstoffgebiet, beruhen auf der Trennung von komplizierten Gemischen aus vielen sehr ähnlichen Komponenten. Unter diesen modernen Trennungsmethoden nehmen die Verteilungsverfahren (Gegenstromverteilung, counter-current-distribution) eine zentrale Stellung ein, denn sie lassen sich theoretisch exakt behandeln und haben die Anregung zu vielen chromatographischen Verfahren gegeben.

Mit diesem Buch erhalten wir die erste erschöpfende Zusammenfassung über die Trennungsmethoden durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen. Nach der üblichen kurzen historischen Einleitung findet man eine Aufzählung der einzelnen Verfahren in sinnvoller Reihenfolge, die durch gute Abbildungen der Apparate und die mathematische Behandlung des Trennvorganges ergänzt werden. Im speziellen Teil folgt eine ausführliche Zusammenstellung der Verbindungen und Substanzklassen, bei denen erfolgreiche Trennungen mit Verteilungsverfahren ausgeführt werden konnten. Ein Anhang mit Rechenhilfen und Tabellen, sowie ein umfangreiches Autoren- und Sachregister erhöhen den praktischen Nutzen dieser Monographie.

Die Darstellung des Stoffes ist auf Grund der systematischen Gliederung klar und übersichtlich. Der Leser wird nicht durch allzu langwierige mathematische Ableitungen beansprucht, sondern der Autor versucht es mit gutem Erfolg an Hand von geschickt gewählten Beispielen mit einfachen Zahlen und an einleuchtenden Diagrammen das Wesen der mathematischen Ausdrücke zu erläutern, die für diese Verfahren eine unentbehrliche Grundlage bilden. Die praktischen Einzelheiten werden sehr ausführlich besprochen, so daß man sich in nur relativ wenigen Fällen zur genaueren Information in die ausführlich zitierten Originalarbeiten wird vertiefen müssen. Vieles, was in diesem Buche steht, wird man jedoch in der Literatur vergeblich suchen, denn der Autor, der selber mit seinen Arbeiten zur Theorie und Praxis der Verteilungsverfahren beigetragen hat, versteht es ausgezeichnet, die wesentlichen Züge der einzelnen Varianten in der praktischen Ausführung herauszustreichen und gegeneinander abzuwägen. Es wird einem an vielen Stellen vorgerechnet, welches Verfahren

in einem bestimmten Falle die besten Dienste leisten wird und gezeigt, wo Schwierigkeiten zu erwarten sind und was man dagegen tun kann. Dabei werden die Anforderungen des chemischen Großbetriebes stellenweise mit berücksichtigt.

Es kommt in diesem Buch deutlich zum Ausdruck, daß die prinzipiellen Fragen der Verteilungsverfahren in theoretischer und praktischer Hinsicht gelöst sind, und daß heute der Schwerpunkt bei einem Trennungsproblem in der Wahl des geeigneten Lösungsmittelsystems liegt. Besonders wertvoll sind deshalb die allgemeinen Richtlinien und Zusammenhänge zwischen der zu trennenden Substanz und dem System, die der Autor dank seines guten Überblickes in Tabellen aufzeigt, deren Inhalt auch durch den sprachlich wenig schönen Ausdruck der „mixotropen" Lösungsmittelreihe nicht gemindert werden kann.

Die systematische Strenge und die ausführliche Schilderung einzelner Arbeitsgänge, sowie zahlreiche Vorschläge für eine einheitliche Nomenklatur und vollständige Dimensionsangaben mögen etwas pedantisch anmuten, sind aber gerade heutzutage sehr angebracht, bevor sich die Meinungen hierüber rettungslos entzweit haben.

Dieses Buch wird in seiner einwandfreien Aufmachung sowohl im Unterricht wie in der Praxis sehr gute Dienste leisten, denn die genaue Kenntnis der Reinigungs- und Trennungsmethoden wird auch weiterhin die Grundlage aller chemischen Forschung bleiben. *H. Musso, Göttingen.*

Structure of Molecules and Internal Rotation. Von S.-I. Mizushima. Academic Press Inc., New York 1954. 244 S. Preis 6 $.

Dieses Buch ist eine fesselnde und lebendige Einführung in die Methoden und Ergebnisse einiger Zweige der organischen Strukturchemie. Es vermittelt zugleich einen imponierenden Überblick über die Vielfalt der Beiträge von Mizushima und seinen Mitarbeitern zum Thema innere Rotation.

Ausgehend vom van't Hoff'schen Kohlenstoff-Tetraeder und von Paulings kovalenten Radien wird in den ersten drei Kapiteln (69 S.) der Potentialverlauf für die innere Rotation von einigen Äthan-Derivaten untersucht. Aus Messungen von Dipolmomenten, Entropien, Infrarot- und Raman-Spektren sowie der Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen wird u. a. die Existenz der gauche-Form für 1,2 Dihalogenethane in flüssigem und gasförmigem Zustand neben der trans-Form nachgewiesen. Die Natur der Potentialschwellen wird untersucht und ihre Höhe sowie die Entropiedifferenz zwischen den Rotationsisomeren berechnet.

In den restlichen 3 Kapiteln (86 S.) des ersten Teiles werden Cyclohexan und einige Derivate, *n*-Paraffine, Polypeptide u. a. besprochen. Besonders hervorgehoben sei die Analyse des Raman-Spektrums von festem Hexadekan sowie die große vergleichende Übersicht über die Stärke von Proton-Donator- und -Acceptor-Verbindungen. Leider werden bei der spektroskopischen Untersuchung der cis-trans-Isomerie der *o*-Halogenphenole noch Teilbanden in den Obertönen der *OH*-Valenzschwingung der trans-Form zugeschrieben, obwohl z. B. *o*-Chlorphenol praktisch nur in der cis-Form vorliegt, während die genannten

Teilbanden auf Verunreinigungen beruhen, die sich chromatographisch entfernen lassen.

Im zweiten Teil (72 S.) beschreibt der Verfasser einige von ihm verwendete experimentelle und theoretische Methoden. Hingewiesen sei hier auf die Fülle von technischen Kunstgriffen z. B. in der Konstruktion von Küvetten für Spezialzwecke und von einem photoelektrischen Verstärker. Im Zusammenhang mit der Berechnung der Normalschwingungen des $XH_2C\text{-}CH_2X$-Moleküls und der n-Paraffine werden u. a. zwei wichtige Regeln für Rotationsisomere hergeleitet. Nach der Summenregel ist die Quadratsumme der Normalfrequenzen konstant. Nach der Produktregel verhalten sich die Produkte der Normalfrequenzen wie die Quadratwurzeln aus den Determinanten der kinetischen Energie.

Die Darstellung läßt im wesentlichen nur den Wunsch offen, daß sie in einer späteren Auflage weiter vervollständigt werden möge. So fehlen u. a. die Anwendungen der Doppelbrechung und des Kerreffektes, der Neutronenbeugung (Lage von H-Atomen) und z. T. der Elektronenspektren, sowie die Untersuchungen an Makromolekülen (außer einem Hinweis auf Polyäthylen), an Methylnitrit und salpetriger Säure etc. Es ist keine deutschsprachige Arbeit aus der Nachkriegszeit zitiert. Bei der Besprechung der Cyclohexan-Derivate und bei der Relaxation fehlen z. B. Hinweise auf die Arbeiten von Mecke und Thompson und deren Mitarbeiter bzw. von Erich Fischer über innermolekulare Beweglichkeit und dielektrische Relaxation.

Das Buch ist weitgehend frei von Druckfehlern und auch sonst vorbildlich in der Herstellung. Es ist in klarer, knapper, bequem lesbarer Form geschrieben. Von mathematischen Hilfsmitteln wird unbefangen Gebrauch gemacht. Zusammenfassungen am Schluß der einzelnen Kapitel erleichtern die Einarbeitung. Die Lektüre dieses Buches kann jedem, der sich für organische Strukturchemie interessiert, nachdrücklich empfohlen werden. Ernst Lippert.

Berichtigung.

In der Arbeit „Über die Strukturviskosität des kristallin-flüssigen p-p'-Azoxyanisols“ Bd. **3** (1955) S. 103—125 wurden irrtümlich die Unterschriften von 3 Abbildungen vertauscht. Das Photogramm S. 114 oben ist Abb. 7, das Diagramm S. 114 unten Abb. 5 und das Diagramm S. 116 Abb. 6.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 249—263 (1955).

Über den Nachweis von Versetzungen beim Abbau von Wolfram-, Tantal- und Nickel-Einkristallen.

Von

M. Drechsler, G. Pankow und R. Vanselow.

Mit 12 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 21. 2. 1955.)

Zusammenfassung.

Es werden mehrere Methoden mitgeteilt, nach denen Einkristallspitzen von Feldemissionsmikroskopen unter der kombinierten Wirkung von Temperatur und elektrischem Feld allmählich abgebaut werden. Bei *W*, *Ta* und *Ni* im Emissionsbild beobachtete exzentrische Abbauzentren sowie spiralförmige Abbaustufen werden als Zeichen von Schraubenversetzungen gedeutet. Abbauzentren bilden sich nur auf Gleichgewichtsflächen, z. B. bei *W* auf 011, 001 und 112; d. h. die Achsen der Schraubenversetzungen sind dazu senkrecht orientiert. Wegen des hohen Auflösungsvermögens ist das Feldionenmikroskop für diese Abbauuntersuchungen besser geeignet als das Feldelektronenmikroskop. Die aus Stufenabständen berechneten Stufenhöhen liegen bei 5 Å und höher.

Veröffentlichungen, in denen über die Beobachtung von Versetzungen mit Feldemissionsmikroskopen berichtet wird, liegen bisher nicht vor. Gegen das Auftreten von Schraubenversetzungen spricht scheinbar die Beobachtung von E. W. Müller (1953)[1], daß beim Abbau von *W* die atomaren Stufen der 011-Fläche in konzentrischen Ringen zusammenlaufen. Angeregt durch eine Diskussion mit F. C. Frank (Kristallographen-Kongreß, Paris 1954) haben wir mit unseren Feldemissionsmikroskopen systematisch nach Zeichen von Schraubenversetzungen gesucht. Der Versuch interessiert auch insofern, als mit Feldionenmikroskopen das bisher kleinste Auflösungsvermögen von 3 Å erhalten worden ist (Drechsler und Pankow 1954[2]) und mit dem

[1] E. W. Müller, Ergebn. exakt. Naturwiss. **27** (1953) 290.

[2] M. Drechsler und G. Pankow, Proc. Conf. Electron Microscopy, London 1954/55. Im Druck.

Feldelektronenmikroskop erreicht man immerhin günstigenfalls 25 Å (E. W. Müller 1953[1], Drechsler und Henkel 1954[3]).

Die Methoden, nach denen wir versucht haben, Versetzungen nachzuweisen, unterscheiden sich von bisher bekannten (z. B. Griffin 1950[4], Amelinckx 1951[5], Frank 1952[6], Forty 1951/52[7, 8], Brandstätter 1952/53[9], Verma 1951/53[10, 11], Anderson und Dawson 1953[12]) nicht nur durch die Art der Beobachtung. Wesentlich ist, daß nicht die Erzeugung von Versetzungen in Wachstumsexperimenten untersucht wird, sondern wir versuchen, theoretisch vermutete Versetzungen im Verlaufe eines langsamen Kristallabbaues nachzuweisen.

Methoden der Untersuchung des Kristallabbaues mit Feldemissionsmikroskopen.

Die von uns untersuchten *W*- und *Ta*-Einkristalle stammen aus Drähten von 0,1 mm Durchmesser, die uns freundlicherweise die Firmen Osram und Siemens zur Verfügung stellten. Der Reinheitsgrad bei beiden ist besser als 99,9%. Die Drähte sind nach dem Coolidge-Verfahren hergestellt[13]. Der *W*-Draht enthält noch Spuren von Kohlenstoff und Alkalisilikaten. Wir nehmen an, daß durch das Tempern bei 2900° C im Ultrahochvakuum auch diese Spuren weitgehend entfernt worden sind. In bezug auf *C* haben wir dies mit dem Feldelektronenmikroskop eindeutig bewiesen.

Im folgenden behandeln wir zunächst kurz die bekannte Tempermethode und beschreiben im Anschluß daran vier Abbaumethoden, bei denen der Kristall unter der kombinierten Wirkung von Temperatur und elektrischem Feld allmählich abgetragen wird. Die Methoden selbst sind nach meßtechnischen Kennzeichen benannt.

---

[3] M. Drechsler und E. Henkel, Z. angew. Physik **6** (1954) 341.

[4] L. J. Griffin, Philos. Mag. **41** (1950) 196.

[5] S. Amelinckx, Nature **168** (1951) 431.

[6] F. C. Frank, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56** (1952) 492.

[7] A. J. Forty, Philos. Mag. **7** (1951) 42, 670.

[8] A. J. Forty, Philos. Mag. **7** (1952) 43, 377, 949.

[9] M. Brandstätter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56** (1952/53) 968.

[10] A. R. Verma, Nature **167** (1951) 939; Philos. Mag. (7) **42** (1951) 1005.

[11] A. R. Verma, Crystal Growth and Dislocations. London 1953.

[12] N. G. Anderson und J. M. Dawson, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **218** (1953) 255.

[13] W. Espe und M. Knoll, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. Springer, Berlin 1936.

1. Tempermethode.

Bei dem üblichen Tempern des Metalleinkristalles der Spitze eines Feldemissionsmikroskopes[1] erfolgt weniger ein Kristallabbau als eine Umlagerung von Bausteinen durch Oberflächenwanderung. Der Spitzenradius von z. B. 10^{-5} cm kann sich als Folge dieser Umlagerung beispielsweise verdoppeln[3]. Im Feldelektronenbild der Temperform (Abb. 1) sind die z. B. um 011 zu erwartenden Gitterstufen nicht zu erkennen. Ursache hierfür sind einerseits die geringen Stufenhöhen[14], andererseits das relativ geringe Auflösungsvermögen sowie der auf 011 schwache Emissionskontrast in Verbindung mit der Überstrahlung durch Nachbarflächen (z. B. 012). In günstigen Fällen können diese Stufen jedoch im Feldionenmikroskop beobachtet werden (vgl. Drechsler 1955)[14]. Nur bei der Tempermethode werden die Atome ohne Mitwirkung eines äußeren Feldes verlagert.



Abb. 1. Temperform des verrundeten W-Einkristalles. Die im Bild nicht sichtbaren Stufen sind kleiner als die Gitterkonstante. Auflösungsvermögen 50 Å.

2. Abbau im Feld bei höheren Temperaturen.

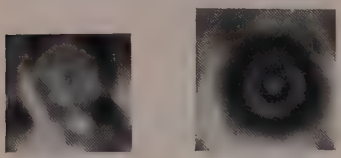
a. Indikatormethode.

Auf die Temperform einer W-Spitze dampft man nach E. W. Müller (1953)[1] etwas Strontiumoxyd. Wird die Spitze auf 1000° C geheizt, so desorbiert ein Teil des SrO. Das restliche SrO wandert auf der Oberfläche und wird bevorzugt in Ketten parallel zu den Stufenkanten in weniger als monoatomarer Schicht adsorbiert. Dadurch wird die Emission der Stufen erhöht, so daß insbesondere die Stufen um die 001-Pole auf dem Leuchtschirm erkennbar werden.

Nach E. W. Müller laufen bei der SrO-Indikatormethode die Netzebenenberandungen der 011-Pole als konzentrische helle Ringe zusammen. Dieses Experiment haben wir wiederholt. Im Gegensatz zur Ausdrucksweise von Müller laufen die Stufen beim Abbau nicht konzentrisch, sondern exzentrisch oder spiralartig zusammen (vgl.

[14] M. Drechsler (1955): Nachfolgende Arbeit in dieser Zeitschrift.

Abb. 2a), abgesehen von seltenen Ausnahmen (Abb. 2b). Eine daraufhin durchgeführte nochmalige Analyse des Müller-Filmes zeigt dort ebenfalls ein exzentrisches Zusammenlaufen der Ringe (am besten auf 001). Ein Fortschritt liegt also nur in der Genauigkeit der Beobachtung bzw. Beschreibung. Dieser Fortschritt ist insofern wesentlich, als damit ein erster Hinweis gegeben ist, daß die untersuchten Einkristalle nicht ideal sind, d. h., daß Versetzungen einen Einfluß auf den Kristallabbau haben.

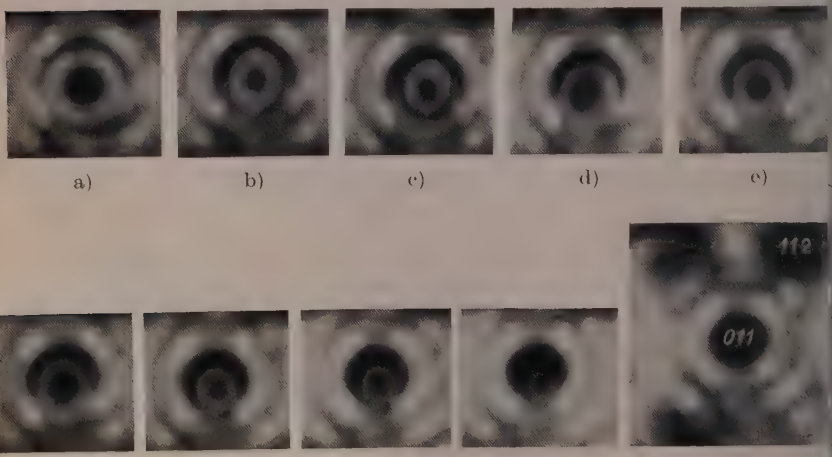


a) b)

Abb. 2. Umgebung der 001-Fläche des Einkristalles von Abb. 1 nach Aufdampfen von *SrO* und Heizen auf 800° C im Feld. a) Normale Abbauphase. Die Stufenringe laufen nicht konzentrisch zusammen. b) Ausnahmephase. Konzentrisches Zusammenlaufen der Ringe.

b. Untersuchung im Wechselfeld.

Diese Untersuchung bei hohen relativen Feldstärken und Feldelektronenemissions-Stromdichten geht von der unveröffentlichten Beobachtung von P. Wolf aus, daß Feldemis-

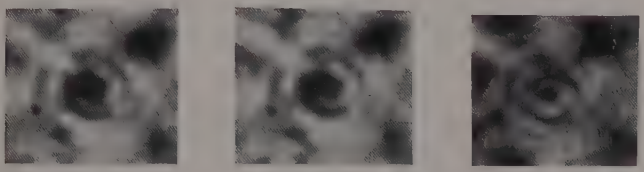


a) b) c) d) e)

f) g) h) i) k)

Abb. 3. Abbau der 011-Fläche von Wolfram im Feldelektronenmikroskop (Ausschnitt). 500 Hz Wechselspannung (14 kV), Oberflächenfeldstärke $\approx 10^8$ V/cm, Feldelektronenemissions-Stromdichte $\approx 3 \cdot 10^6$ A/cm^2 $T = 1000°$ C. Belichtungszeit der Einzelphase 0,007 Sekunden. Zwischen benachbarten Phasen liegen jeweils 0,04 Sekunden.

sionsspitzen bei Betrieb mit Wechselspannung höher belastet werden können als mit der üblichen Gleichspannung. Spitzen von etwa $3 \cdot 10^{-5}$ cm Scheitelradius lassen sich mit Gleichspannung (etwa 9 kV) bis 10^{-4} A belasten, mit Wechselspannung (etwa 15 kV) dagegen bis $5 \cdot 10^{-3}$ A. Letzteres entspricht einer mittleren Stromdichte von über 10^6 A/cm^2. Wird die Spitze zusätzlich über den Heizkreis auf 1000° C erwärmt, so wird der Kristall abgebaut, erkennbar an den wandernden Stufen (besonders gut auf 011). Diese Wanderung haben wir mit einer 16-mm-Kamera wegen der starken Bildhelligkeit mit Zeitdehnung filmen können. Zur Vermeidung von Schwebungen im Film wird die Röhre teilweise statt mit 50 Hz mit 500 Hz Wechselspannung betrieben.



a) b) c)

Abb. 4. Einzelphasen des 011-Abbaues wie in Abb. 3.

a)

b)

c) Nach Abbau von etwa 20 Lagen hat sich gegenüber Abb. 4a und 4b die Drehrichtung der Spirale (oder Schleife) geändert.

Als Beispiel sind in Abb. 3 und 4 einige Abbauphasen eines reinen *W*-Kristalles dargestellt (Phasen aus einem 16-mm-Film). Diese Abbaubilder ähneln denen der Indikatormethode. Bei beiden Methoden liegen im Falle *W* die Zentren oder Pole des Abbaues (so weit erkennbar) nur auf den Flächen 011, 001 und 112, d. h. auf den Flächen, die auch als Gleichgewichtsflächen auftreten. So gut wie in Abb. 3 und 4 (011) sind die Stufen bei der *SrO*-Indikatormethode nur auf 001 zu erkennen.

c. Feldionenmikroskop-Methode.

Heizt man die *W*-Spitze eines Feldionenmikroskopes im Feld, so ist ein Kristallabbau auf 011, 112 und 001 durch Wanderung der Gitterstufen zu erkennen. Erstmalige Aufnahmen nach dieser Methode zeigen Abb. 5, 6 und 11. Da einerseits das Auflösungsvermögen höher

ist und andererseits mehr Stufen beobachtbar sind als bei den anderen Methoden, haben wir die Mehrzahl der Untersuchungen nach dieser Methode durchgeführt.

Steigert man während der Beobachtung des Feldionenmikroskop-Bildes die Temperatur, so setzt bei einer Grenztemperatur (im Falle *W* zwischen 900° und 1000° C, diese Temperatur ist von der Feldstärke

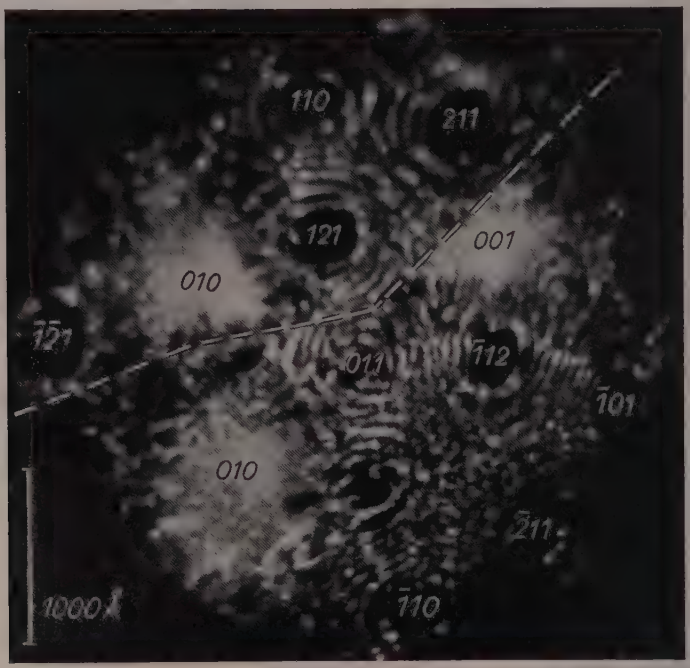


Abb. 5. Feldionenmikroskop-Aufnahmen von Abbauphasen bei zwei Wolframkristallen. Die hellen Punkte sind Emissionsbilder von Atomen, die an Oberflächenstufen hervorstehen. Bei Beobachtung des Abbaues auf dem Leuchtschirm sieht man, wie die angenähert konzentrischen Ringe sich zusammenziehen, d. h. nach dem Abbauzentrum hin wandern. Nahe dem Abbauzentrum erkennt man (teilweise auch in Abb. 5), daß es sich um Ringe von Spiralen handelt. Abbautemperatur: $\approx$ 1000° C, Oberflächenfeldstärke beim Abbau und bei der Aufnahme $\approx 2 \cdot 10^8$ V/cm, Temperatur bei der Aufnahme: 25° C. Belichtungszeit jeweils 5 Sekunden, Wasserstoffdruck: $3 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Abb. 5a. Auflösungsvermögen: $\approx$ 20 Å. Stufenhöhe: 12 bis 15 Å. Aufnahmespannung: $\approx$ 20 kV. Das Bild wird durch die gestrichelt gezeichnete Korngrenze geteilt.

abhängig) plötzlich der Abbau ein. Dieser macht sich durch Zusammenlaufen der Stufenringe bemerkbar. Die Abbaugeschwindigkeit beträgt etwa vier Stufenlagen pro Sekunde. Bei 1100° C werden etwa 12 Lagen und bei 2000° C größenordnungsmäßig 500 Lagen pro Sekunde abgebaut, sofern die Kristallspitze nicht vorher abgerissen worden ist. Vermindert man die Temperatur, so nimmt die Abbaugeschwindigkeit

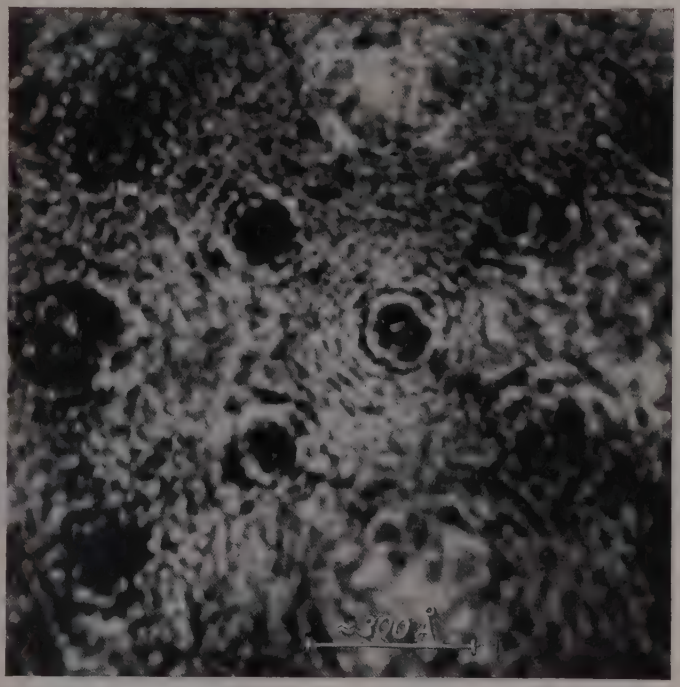
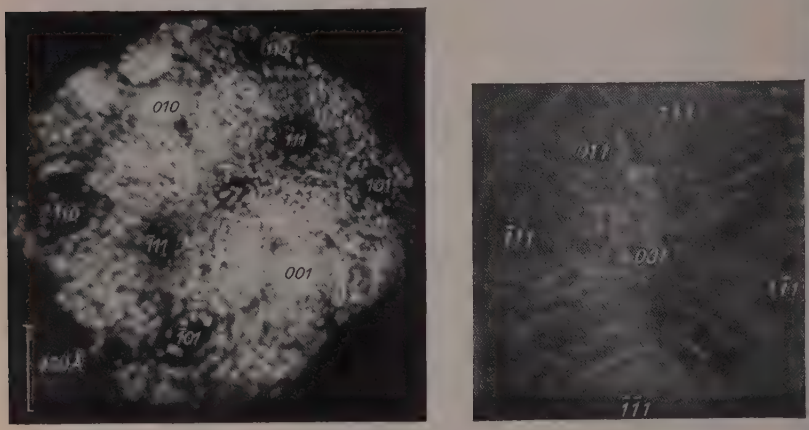


Abb. 5b. Auflösungsvermögen: ≈ 7 Å. Stufenhöhe: ≈ 5 Å. Aufnahmespannung: ≈ 13 kV. (Orientierung wie in Abb. 1.)

kontinuierlich ab und bei einer Grenztemperatur (bei W zwischen 800 und 900° C) werden nur noch ein bis zwei Stufenlagen pro Sekunde abgebaut. Unterschreitet man die Grenztemperatur, so kommt der Abbau zum Stehen. Es gelang also bisher nicht, einen langsameren kontinuierlichen Abbau einzustellen. Die Abbauphasen in Abb. 5 und 6 sind stets nach Abschalten der Heizung des Kristalles, d. h. etwa bei Zimmertemperatur aufgenommen. Diese stehenden Bilder sind anscheinend gleich einer Momentanphase der sich bewegenden Bilder.

Leider ist die Leuchtschirmhelligkeit so gering, daß bei einem Film von 23/10 DIN und einer Optik der Lichtstärke 1:2, Belichtungszeiten von mindestens 5 Sekunden erforderlich sind. Deshalb ist ein kinematographisches Filmen des Abbaues nach dieser Methode technisch nicht möglich. Auch die modernen elektronischen Bildwandler der Fernsehtechnik würden kaum den dazu erforderlichen Verstärkungsfaktor liefern.

Bei den hier gezeigten Feldionenmikroskop-Aufnahmen erfolgte die Abbildung stets mit Wasserstoffionen. Der H_2-Druck der Röhre



a) b)

Abb. 6a. Tantalabbau im Feldionenmikroskop. Im Gegensatz zu Wolfram liegen Abbauzentren nur auf den 110- und 100-Flächen. Stufenhöhe: $\approx$ 8 Å. Auflösungsvermögen: $\approx$ 10 Å, Aufnahmespannung: 30 kV.

Abb. 6b. Nickelabbau im Feldionenmikroskop. Abbautemperatur $\approx$ 1000° C, Oberflächenfeldstärke $\approx 1{,}5 \cdot 10^8$ V/cm, Aufnahmetemperatur: 25° C, Belichtungszeit: 5 Sekunden, Wasserstoffdruck: $3 \cdot 10^{-3}$ Torr, Spitzenradius $\approx$ 5000 Å, Auflösungsvermögen $\approx$ 100 Å, Stufenhöhe $\approx$ 60 Å.

betrug dabei $3 \cdot 10^{-3}$ Torr. Die Stufenbildung kann auch bei Abbildung mit Ionen anderer Gase oder Dämpfe beobachtet werden (Drechsler und Pankow 1954)[2].

Die in den Abbildungen angegebenen Stufenhöhen sind aus den Ringabständen berechnet worden. Die Methode wird in einer folgenden Veröffentlichung beschrieben (Drechsler 1955)[14].

d. Umpolungsmethode.

Gegenüber Methode 4 unterscheidet sich die Umpolungsmethode nur in der Art der Abbildung. Wird an die geheizte Spitze einer Feldelektronenmikroskop-Röhre vorübergehend ein positives Potential gelegt, so läßt sich nach Abkühlung und Rückpolung die Abbauphase im Elektronenbild feststellen (Beispiel siehe Abb. 7).

Da ein Feldionenmikroskop durch Umpolen und Abpumpen in ein Feldelektronenmikroskop umgewandelt werden kann, können die im Ionenmikroskop erzeugten Stufen auch im Feldelektronenmikroskop, wenn auch bei geringerem Auflösungsvermögen, beobachtet werden (Beispiel siehe Abb. 8).

Die Unterschiede zwischen den genannten Abbau- und Beobachtungsmethoden betreffen also unter anderem: die Kristalltemperatur während des Abbaues, die Abbaufeldstärke, die Frage, ob der Kristall als Anode oder als Kathode gepolt ist, das Auflösungsvermögen des Feldemissionsbildes und die Leuchtschirmhelligkeit, d. h. die erforderliche Belichtungszeit.

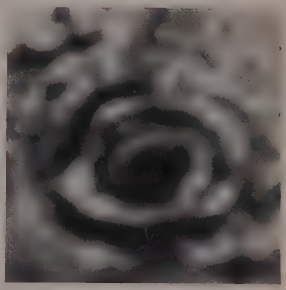


Abb. 7. 011-Fläche von *Ta*, die durch Heizen (1000° C) der anodischen Spitze (+ 18 kV) abgebaut worden ist. Abbildung nach dem Umpolen mit kathodischer Spitze (− 7 kV). Auflösungsvermögen: ≈ 100 Å, Stufenhöhe: ≈ 50 Å.

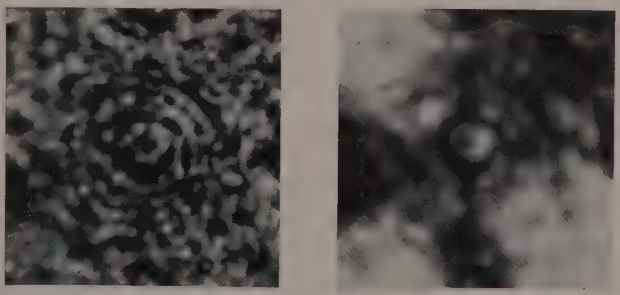


Abb. 8. Stufen der 011-Fläche von *W* beim Abbau nach der Feldionenmikroskop-Methode. a) Feldionenmikroskop-Abbau auf 011. Stufenhöhe: ≈ 5 Å. Auflösungsvermögen: ≈ 8 Å. b) Feldelektronenmikroskop-Bild der Fläche von Abb. 8a (jedoch mit etwa monoatomar adsorbiertem Sauerstoff). Auflösungsvermögen: ≈ 30 Å. Die Stufenhöhen, die die gleichen wie in Abb. 8a sein dürften, sind nur mangelhaft ausmeßbar.

Die Feldemissionsmikroskopie ermöglicht an sich nur eine Analyse von Oberflächen. Wenn man aber einen Kristall in Schichten abbaut, die die Stärke des Durchmessers der Elementarzellen haben (vgl. Drechsler 1955)[14] und jede jeweils an der Oberfläche liegende Schicht bei hoher Vergrößerung photographiert, so kann man aus derartigen Bilderserien in gewisser Weise das Raumgitter des abgebauten (und

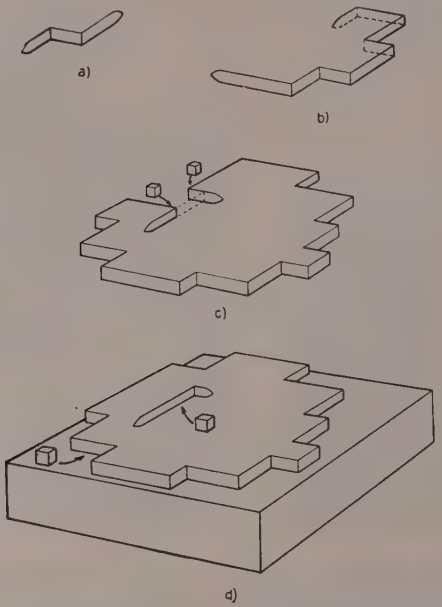


Abb. 9. Modell des Spiralwachstumsverlaufes bei zwei entgegengerichteten Schraubenversetzungen nach Frank und Read 1952/53[6, 15].

damit leider auch zerstörten) Kristalles analysieren. Soweit es sich um eine Analyse periodischer Gitterbauelemente handelt, ist es nicht zu erwarten, daß die bekannten röntgenographischen Verfahren hinsichtlich Auflösungsvermögen und Genauigkeit erreicht werden. Anders dagegen bei den nichtperiodischen Gitterfehlern. Hier können die beschriebenen Feldemissions-Abbauverfahren vermutlich eine Lücke ausfüllen.

Die in einigen Abbildungen (Abb. 5 und 6) dargestellten Meßstrecken ergeben sich aus der bekannten Methode der Vergrößerungsbestimmung bei

[15] W. T. Read, Dislocations in Crystals. London 1953.

Feldemissionsmikroskopen (z. B. Drechsler und Henkel 1954)[3]. Zur Ermittlung des experimentell erreichten Auflösungsvermögens wird außerdem der Abstand zweier Bildpunkte gemessen, die gerade noch getrennt wiedergegeben werden. Im Vergleich zu dem extremen Auflösungsvermögen des Feldionenmikroskopes von 3 Å (Drechsler und Pankow 1954/55)[2] ist das Auflösungsvermögen in Abb. 5, 6, 8 und 11 weniger gut. Hierzu sei bemerkt, daß sowohl durch vorheriges Tempern zum Zweck der Reinigung der Oberfläche, als auch durch den Abbauvorgang selbst, der Spitzenradius vergrößert und damit das Auflösungsvermögen verschlechtert wird.

Abbaubeobachtungen und Versetzungen.

Die bereits im Abschnitt „Untersuchungsmethoden" angeschnittene Hauptfrage ist: Wird ein Abbau beobachtet, wie man es

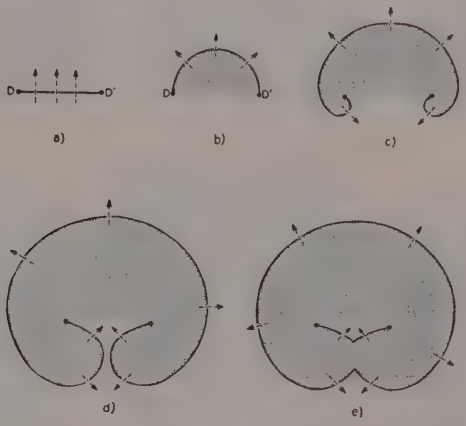


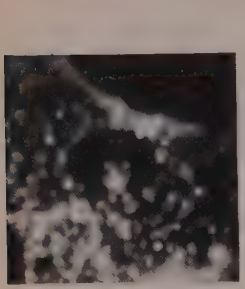
Abb. 10. Verlauf der Stufenform nach Abb. 9 im Grundriß (Frank und Read 1952/53)[6, 15].

bei einem Idealkristall annehmen sollte, oder sind Zeichen der Abweichung vom Idealkristall, d. h. Zeichen der Realstruktur erkennbar?

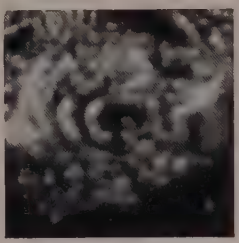
Beim Abbau von Idealkristallen sollten die Stufen der Netzebenen als konzentrische Ringe (oder Polygone) zusammenlaufen. Dies haben wir in weniger als 10% der untersuchten Fälle beobachten können (Abb. 2b), aber auch dabei werden die nächsten Netzebenen wieder nicht konzentrisch abgebaut.

In den Abbauzentren werden im allgemeinen einfache Spiralen, mehrfache Spiralen oder Schleifen beobachtet (Abb. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 11).

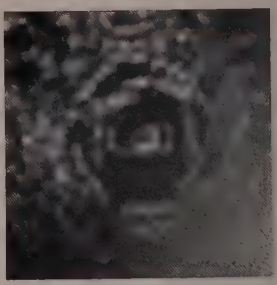
Dies alles sind Zeichen dafür, daß das Gitter nicht ideal ist. Sie deuten darauf hin, daß die Netzebenen schwach rampenartig geneigt sind. Mit anderen Worten, Versetzungen und insbesondere Schraubenversetzungen sind anscheinend vorhanden und haben einen Einfluß auf den Kristallabbau. Häufig zeigen die Beobachtungen Kurvenformen (z. B. Abb. 11), die mit den theoretisch angenommenen Doppelspiralen nach Frank (1952)[6] und Read (1953)[15] (Abb. 9 und 10)



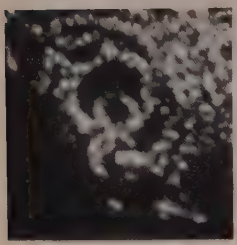
a) 112



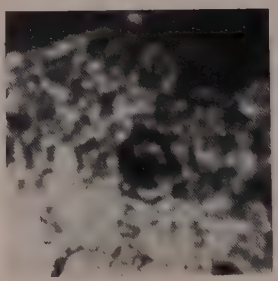
b) 112



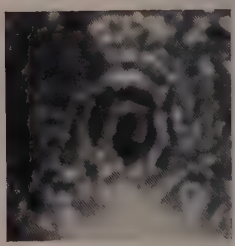
c) 001



d) 211



e) 101



f) 112

Abb. 11a - f. Typische Abbauphasen verschiedener 112-, 011- und 001-*W*-Flächen im Feldionenmikroskop. Die Stufenhöhen liegen in den Bereichen von 3,5 bis 5,5 und 7 bis 11 Å und das Auflösungsvermögen liegt zwischen 6 und 15 Å.

eine gewisse Übereinstimmung zeigen. Bei diesem Vergleich bleibt allerdings die Frage offen, ob man den Abbau vereinfacht als ein Wachstum mit negativem Vorzeichen auffassen darf.

Aus der Beobachtung von Doppel- und Mehrfachspiralen schließen wir, daß senkrecht zu einer Hauptfläche oft nicht nur eine, sondern mehrere den Abbau beeinflussende Schraubenversetzungen liegen. Bei direkter Beobachtung des Abbaues auf dem Leuchtschirm zeigt sich,

daß die Lage des Durchstoßungspunktes der Schraubenversetzung gelegentlich sprunghaft wechselt. Dies kann z. B. auf die Bewegung einer Schraubenversetzung oder auf wechselnde Dominanz von mehreren Versetzungen zurückgeführt werden.

Eine weitere und im einzelnen noch nicht geklärte Frage ist: Welches ist die Entstehungsgeschichte der Versetzungen in dem gehämmerten, gezogenen, geätzten und getemperten Draht?

Den Verlauf der Korngrenze in Abb. 5a erhält man aus Symmetriebetrachtungen. Im Feldelektronenbild (nach dem Umpolen) ist die Korngrenze als dunkle Linie deutlicher erkennbar. Während des Abbaues wird eine langsame und vermutlich nur scheinbare Verschiebung der Korngrenze beobachtet.

Die kristallographische Orientierung der Versetzungen.

Bei den beschriebenen Abbaumethoden kann das Verhalten aller Flächen beobachtet werden. Damit können die Richtungen aller der-

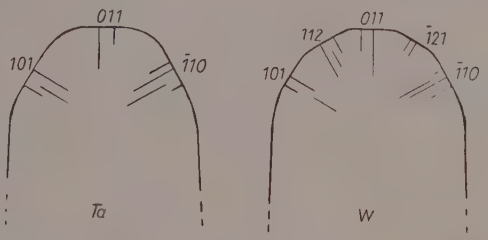


Abb. 12. Die geometrische Lage der bei Wolfram und Tantal festgestellten Schraubenversetzungen (schematisch). Kristalldurchmesser: $\approx 3 \cdot 10^{-5}$ cm.

jenigen Schraubenversetzungen leicht ermittelt werden, die einen nennenswerten Einfluß auf den Abbau haben. Es ist auffällig, daß Abbauzentren nur auf den Flächen des Kristalles liegen, die auch als Gleichgewichtsflächen auftreten (vgl. Drechsler und Vanselow 1955)[16]. Bei *W* sind dies 011, 001 und 112 (Abb. 5), bei *Ta* 011 und 001 (Abb. 6a) und bei *Ni* 001, 111 und 011 (Abb. 6b). Deutlicher läßt sich dieses Ergebnis bei direkter Betrachtung des Abbauvorganges auf dem Leuchtschirm des Feldionenmikroskopes feststellen.

Da den Abbau beeinflussende Schraubenversetzungen nur und stets auf den auch als Gleichgewichtsflächen auftretenden Flächen

[16] M. Drechsler und R. Vanselow, Z. Kristallogr. (1955). Im Druck. Siehe auch M. Drechsler und R. Vanselow, Acta Crystallogr. 7 (1954) 672.

beobachtet werden, kann man anscheinend aus der Feststellung der Lage der Abbauzentren indirekt die Gleichgewichtsflächen ermitteln.

In Abb. 12 sind schematisch die Richtungen der beobachteten Schraubenversetzungen in einem Schnittbereich des *Ta*- und *W*-Kristalles gezeichnet. Vermutlich sind sie nur angenähert geradlinig und ferner sind sie kürzer als in Abb. 12. Die Länge schwankt anscheinend zwischen 5 und 500 A. Da ein zufälliger Teilkristall zur Beobachtung kommt, sollte man annehmen, daß die in Abb. 12 gezeichneten Versetzungen statistisch über den Kristall verteilt sind, so daß z. B. auch Kreuzungen auftreten könnten. Ob gewisse Unregelmäßigkeiten in den Abbauringen (vgl. Abb. 5, 6 und 11) auf Durchstoßungspunkte von solchen Versetzungen zurückzuführen sind, die nicht im Abbauzentrum enden, läßt sich gegenwärtig wohl noch nicht entscheiden.

Die Anzahl der Versetzungen.

Unter der genannten Annahme, daß die Versetzungen statistisch über den Kristall verteilt sind, sollte man aus der geringen Zahl der je Abbaupolfläche beobachteten Versetzungen auf die Gesamtzahl schließen dürfen. Bei den von uns untersuchten *W*-Kristallen erhält man so 10^{10} bis 10^{12} Versetzungen pro Quadratzentimeter Querschnittsfläche (bei den *Ta*-Kristallen wird eine geringere Zahl beobachtet). Da die Zahl der Atombausteine in einer Netzebenenlage in der Größenordnung 10^{15} pro Quadratzentimeter liegt, würde so auf 10^4 bis 10^5 Bausteine einer Netzebenenlage eine Versetzung kommen. Bei dem ursprünglich nur 99,9% reinen *W*-Kristall liegt damit die Zahl der Versetzungen pro Quadratzentimeter etwa in der Größenordnung der Zahl der Fremdbausteine pro Quadratzentimeter.

Zur Deutung der Schleifen.

Beim Feldemissionsabbau beobachtete Schleifen sind in Abb. 3, 7 und 11 andeutungsweise erkennbar. Manchmal ist es schwer zu entscheiden, ob Spiralen oder ob Schleifen (mit unsymmetrischer Intensitätsverteilung) vorliegen (Abb. 4, 5 und 7). Vielleicht sind die von uns beobachteten Schleifen vergleichbar mit denen, die Anderson und Dawson 1953[12] (siehe Mott 1953[17]) in Spiralwachstumsexperimenten beobachtet haben. Zur Erklärung der Entstehung der Schleifen nimmt Mott an, daß zwei entgegengerichtete Schraubenversetzungen sich infolge ihrer gegenseitigen Anziehung bewegen und schließlich vereinigen (vgl. auch Verma 1953)[11]. Dagegen glauben Anderson und Dawson (1953)[12] an

[17] N. F. Mott, Nature **171**, (1953) 234.

einen Mechanismus, bei dem die beim Wachstum entstandene Schraubenversetzung unter der Wirkung einer äußeren Kraft aufgehoben wird. Hierzu sei bemerkt, daß beim Feldemissionsabbau beachtliche COULOMB-Kräfte auftreten, die zu mechanischen Spannungen normal zur Oberfläche führen. Diese COULOMB-Kräfte könnten die von ANDERSON und DAWSON angegebene Wirkung haben, zumal die Kräfte in der erforderlichen Richtung liegen. Sowohl nach MOTT als auch nach ANDERSON und DAWSON sollen die Schleifen ein Zeichen für beseitigte Schraubenversetzungen sein. Da bei fortgesetztem Feldemissionsabbau immer wieder Schleifen auftreten, würden demnach die Schraubenversetzungen jeweils kurz vor dem Abbau der entsprechenden Lagen beseitigt werden.

Wenn diese Detailfragen auch noch nicht eindeutig geklärt sind, so wird doch der Beweis, daß Versetzungen den Kristallabbau beeinflussen, davon nicht berührt.

Im Hinblick auf eine Analyse von Versetzungen mit Feldemissionsmikroskopen sind die mitgeteilten Ergebnisse nur ein Anfang. Es wird erforderlich sein, systematisch weitere Abbau-Experimente durchzuführen und die theoretische Deutung zu vertiefen. Immerhin besteht eine gewisse Aussicht, daß die beschriebenen Verfahren weitere Anwendung finden werden.

Herrn Prof. Dr. M. v. LAUE, Herrn Dr. G. BORRMANN und Herrn Dr. W. SCHOTTKY danken wir für wertvolle Hinweise bei Diskussionen.

Aus dem Fritz-Haber-Institut, Berlin-Dahlem.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 264—285 (1955).

Massenspektrometrische Untersuchungen von Wandreaktionen organischer Moleküle bei hohen Temperaturen.

Von

O. Osberghaus und R. Taubert.

Mit 15 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 28. 2. 1955).

Zusammenfassung.

Die Massenspektren bei erhöhten Temperaturen von Methan, Äthan, Propan, *n*-Butan, *i*-Butan, Tetramethylmethan, Methylchlorid und Bleitetramethyl wurden mit einem 60°-Massenspektrometer nach Nier untersucht, das mit einer bis zu 1200° C aufheizbaren Elektronenstoß-Ionenquelle ausgerüstet ist. Freie Methylradikale wurden gemessen bei Bleitetramethyl, *n*-Butan, *i*-Butan und Tetramethylmethan. Die Ionisierungsenergie des Methylradikals wurde neu zu $9{,}8_8 \pm 0{,}05$ eV gemessen. Bei Methylchlorid tritt oberhalb von 600° C eine Wandreaktion auf mit einer „Aktivierungsenergie" von 26 Kcal/Mol.

Einleitung.

In den letzten Jahren wurde das Massenspektrometer wiederholt zur Untersuchung von Reaktionsabläufen in Gasgemischen benutzt[1, 2, 3, 4]. Das Meßprinzip besteht darin, daß ein Teil der im Reaktionsraum befindlichen Moleküle und Molekülbruchstücke durch eine Druckdrossel in einen daneben liegenden Ionisationsraum tritt, dort durch Elektronenstoß ionisiert und anschließend massenspektrometrisch untersucht wird. Der so ermittelte e/m-Wert gestattet in Verbindung mit einer Messung der Ionisierungsspannung (genauer: des Appearance-Potentials — AP —) häufig eine eindeutige Identifizierung der auftretenden Moleküle bzw. deren Bruchstücke vor der Ionisation. Die

[1] G. C. Eltenton, J. chem. Physics **15** (1947) 455.
[2] F. P. Lossing, und A. W. Tickner, J. chem. Physics **20** (1952) 907.
[3] K. U. Ingold und F. P. Lossing, J. chem. Physics **21** (1953) 1135.
[4] A. J. B. Robertson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **199** (1949) 394.

Trennung von Reaktions- und Ionisationsraum hat den Nachteil, daß die Teilchen auf dem Weg in das eigentliche Ionisationsgebiet unter Umständen weiter reagieren. Zur Untersuchung von Gasreaktionen bei Drucken $> 10^{-3}$ Torr ist man jedoch auf diese Anordnung angewiesen.

Bei der Untersuchung von Wandreaktionen, z. B. einer thermischen Zersetzung oder einer chemischen Reaktion mit dem Wandmaterial oder einem zweiten an der Wand adsorbierten Molekül, wird man zweckmäßig die Reaktion in das Ionisationskästchen selbst verlegen, um mit Sicherheit die Primärprodukte beim Nachweis zu erfassen. Es ist also notwendig, einen Teil[4] oder noch besser den ganzen Ionisationsraum aufzuheizen. Für quantitative Aussagen ist es dabei wesentlich, daß sich die gesamte Wandfläche auf einheitlicher, meßbarer Temperatur befindet. Diese Versuchsanordnung wurde hier gewählt.

Neben der Identifizierung der einzelnen Reaktionsprodukte interessiert die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem einzigen Stoß eine Reaktion stattfindet. Diese Reaktionswahrscheinlichkeit kann aus den gemessenen Konzentrationen des Muttermoleküls und der Reaktionsprodukte ermittelt werden.

Im folgenden wird über solche Experimente an einfachen Kohlenwasserstoffen, Bleitetramethyl und Methylchlorid berichtet. Der Reaktionsraum, der zugleich Ionisationsraum ist, konnte dabei bis auf 1200° C aufgeheizt werden.

Wenn das Massenspektrum von Molekülen als Indikator für Reaktionsabläufe dienen soll, darf nicht vergessen werden, daß sich das Spektrum auch dann erheblich mit der Temperatur ändern kann, wenn die Moleküle keine Veränderungen im chemischen Sinne erfahren. Allein die Aufnahme innerer Energie, d. h. die Anregung von Schwingungsfreiheitsgraden, kann die Intensitätsverteilung im Spektrum sehr stark beeinflussen. Ein Studium dieser Erscheinungen ist mit der Untersuchung von Reaktionsabläufen notwendig verknüpft.

Versuchsanordnung und Meßverfahren.

a) Versuchsanordnung.

Es wurde ein ausheizbares Massenspektrometer vom Nierschen Typ mit einem 60°-Sektorfeld benutzt.

Die Anordnung der Ionenquelle ist aus Abb. 1 zu ersehen. Die Moleküle gelangen durch die Druckdrossel L (molekulare Strömung) und die Gaszuführung G in den Ionisationsraum I. Dort werden sie mehrere

Male auf die Kästchenwand stoßen. Dabei können sie zerfallen oder mit der Wand reagieren, bevor sie durch den Ionenausziehspalt S_I oder durch den Kathodenspalt S_K den Ionisationsraum wieder verlassen.

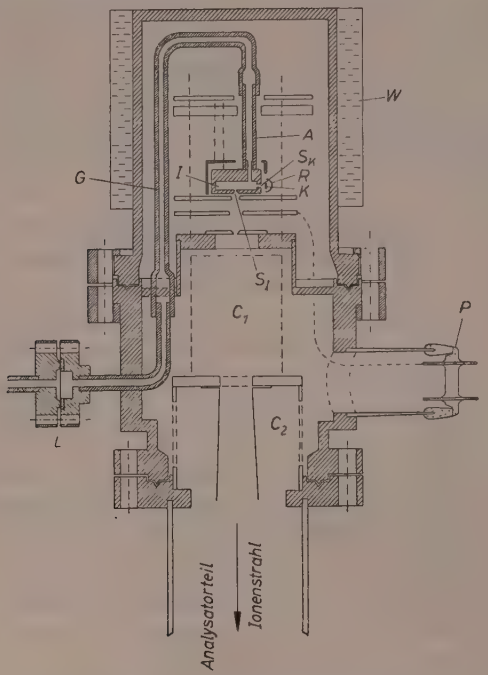


Abb. 1. Versuchsanordnung

$C_{1,2}$ Justierkondensatoren	W Wasserkühlung
I Ionisierungsraum	R Elektronenreflektor
G Gaszuführung	P Preßteller mit Spannungszuführungen
K Kathode	S_I Ionenaustrittsspalt
L Druckdrossel	S_K Kathodenspalt.
A Al_2O_3-Rohr zur Isolation	

Der Druck im Ionisationsraum ist so niedrig, daß keine Gasstöße stattfinden. Die Konzentration der Reaktionsprodukte im Ionisationskästchen wird um so größer sein, je öfter ein Molekül auf die Wand stößt, d. h. je größer seine mittlere Stoßzahl n ist. Im vorliegenden Fall war n ungefähr $= 40$.

Einzelheiten des Ionisationsraumes zeigt Abb. 2. Es wurde je ein Kästchen aus einem austenitischen Chrom-Nickel-Stahl[5] und aus

[5] Remanit 1880 SW, Deutsche Edelstahlwerke Krefeld.

vakuumgeschmolzenem Chrom-Nickel[6] gefertigt. Mit dieser Anordnung lassen sich Messungen bis zu 1200° C ausführen. Oberhalb von 1200° C verformt sich das Material.

Bei 12 cm Bahnradius können mit dem zur Verfügung stehenden Elektromagnet bei 1,5 KV Beschleunigungsspannung Ionen bis zur Massenzahl 150 gemessen werden. Die Masseneinstellung und das automatische Durchfahren des Spektrums geschehen durch Veränderung des Magnetstromes. Der Ionennachweis erfolgt mit einem Schwingkondensatorverstärker, in dessen Ausgang entweder ein Spiegelgalvanometer oder ein Speedomax-Schreiber liegt. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. $1 \cdot 10^{-15}$ Amp.

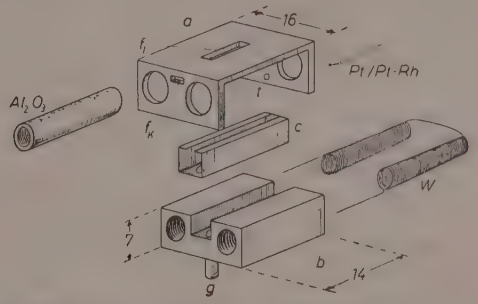


Abb. 2. Ionisierungskästchen. Die Teile *a* und *b* werden zusammengesetzt. Durch die Bohrungen werden Isolationsröhrchen aus Al_2O_3 mit einer Wandstärke $d = 0{,}5$ mm gesteckt, die gleichzeitig das ganze Kästchen zusammenhalten. Als Heizspirale *w* wird 0,2 mm Wolframdraht benutzt. Bei 40 Watt Heizleistung erhält man eine Temperatur von ungefähr 900° C. Das Thermoelement aus Platin/Platin-Rhodium wird durch die Bohrung *t* in den Teil *b* eingeführt. Ein großer Teil der Messungen wurde mit einem zusätzlichen Platineinsatz *c* durchgeführt. f_I = Ionenziehspalt; f_K = Elektroneneintrittsspalt; *g* = Gaseinlaß.

b) Meßverfahren zur Temperaturabhängigkeit von Spektren.

Es wird zunächst, von hohen zu niedrigen Temperaturen übergehend, das Verhältnis eines gut zu messenden Ions des jeweiligen Gases zu einem Edelgas gemessen. Die Reproduzierbarkeit wird in allen Fällen durch Wiederholen der ganzen Meßreihe oder wenigstens durch einzelne Kontrollmessungen nachgeprüft. Danach wird das Spektrum in sich vermessen. Die Registrierung geschieht hierbei durch den Schreiber.

Während reine Kohlenwasserstoffe gut reproduzierbare Ergebnisse zeigten (Abweichungen $< 5\%$), wurden bei stark adsorbierbaren bzw.

[6] Vacromium F, Vacuumschmelze, Hanau.

mit der Wand reagierenden Stoffen, wie z. B. Bleitetramethyl oder Methylchlorid, zum Teil größere Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen beobachtet. Inwieweit diese Abweichungen von der Vorgeschichte (Beladung der Oberfläche des Ionisationsraumes mit Fremdmolekülen) oder vom Wandmaterial selbst abhängen, wurde nicht untersucht.

Bei höheren Temperaturen machte sich bei einigen Massen ein störender Untergrund bemerkbar. So trat oberhalb von 1000° C aus dem Wandmaterial verdampfendes Chrom, Nickel und Mangan auf. Die Masse 28 und in geringerem Maße auch die Masse 44 zeigten eine mit der Temperatur steigende Belegung. Beide Kästchen gaben ferner eine starke Alkali-Ionen-Emission, die bei Einleiten halogenhaltiger Verbindungen (z. B. Methylchlorid) noch gesteigert wurde. Nach mehrwöchigem Betrieb bei Temperaturen über 1000° C nahm die Emission allmählich so weit ab, daß eine Korrektur auch bei dem am häufigsten auftretenden Kalium bis etwa 1100° C möglich war. Es wurden sämtliche Alkali-Ionen gefunden, überwiegend aber *K* und *Na* (99%).
Die Messungen können unter Umständen durch Reaktionsprodukte verfälscht werden, die an der heißen Kathode entstanden sind und sich gerade bei tiefen Temperaturen des Reaktionsraumes besonders stark bemerkbar machen müßten. Bei unseren Messungen wurde ein solcher Störuntergrund nicht festgestellt.

c) *AP*-Messungen.

Die Spannungsskala der Elektronenenergien wurde in üblicher Weise durch häufige *AP*-Bestimmungen an Edelgasen geeicht und nachkontrolliert. Die Temperatur hatte im allgemeinen nur geringen Einfluß auf die Lage der Spannungsskala. Auftretende Verschiebungen waren kleiner als 0,3 Volt.

Nur bei den Messungen am Methylchlorid verschob sich die Spannungsskala bei Kästchentemperaturen $> 600°$ C um etwa 1,7 Volt, was im wesentlichen auf eine entsprechende Abnahme der Elektronenaustrittsarbeit in der Wolframkathode zurückzuführen sein dürfte, da gleichzeitig das Emissionsvermögen der Kathode stark zunahm. Vermutlich sind für diesen Effekt im Ionisationskästchen entstehende Zersetzungsprodukte des Methylchlorids verantwortlich zu machen.

d) Bestimmung der Konzentration aus den Ionenströmen.

Die Konzentration der Moleküle und ihrer Bruchstücke im Reaktionsraum soll aus den dazugehörigen Ionenströmen ermittelt werden. Dazu ist in jedem einzelnen Fall eine Eichmessung mit bekannten Konzentrationen erforderlich. Um unkontrollierbare apparative Einflüsse der Temperatur auf die Ionenausbeute weitgehend auszuschließen, wurde statt des absoluten Ionenstromes jeweils das Verhältnis des

zu messenden Ionenstroms zum Ionenstrom eines zur gleichen Zeit eingelassenen Edelgases bestimmt. Solange keine Reaktion stattfindet, ändert sich dieser relative Ionenstrom nur auf Grund der Temperaturabhängigkeit des betreffenden Ionisierungsquerschnittes[7]. Der Ionisierungsquerschnitt eines Edelgases ist temperaturunabhängig. Wenn im folgenden das Wort „Ionenstrom" gebraucht wird, so ist damit immer der auf ein Edelgas bezogene relative Ionenstrom gemeint. Speziell soll unter „Empfindlichkeit auf einer Masse M" das Verhältnis

$$\frac{\text{Ionenstrom des Moleküls } X \text{ auf Masse } M}{\text{Ionenstrom Krypton, Masse 84}}$$

für gleichen Partialdruck der Verbindung X und Krypton in der Ionenquelle zu verstehen sein.

Zerfällt eine Verbindung M bei höheren Temperaturen gemäß $M \rightarrow A + B$, so wird man für den Ionenstrom des Muttermoleküls M bzw. des Radikals B den in Abb. 3a (I_M) bzw. Abb. 3b (I_R) wiedergegebenen Temperaturverlauf erwarten. Zur Konzentrationsbestimmung von M muß die Empfindlichkeit des Massenspektrometers für das Molekül M von tiefen nach hohen Temperaturen extrapoliert werden (I_{0M} in Abb. 3a). Der Zersetzungsgrad ist dann gleich $1 - I_M/I_{0M}$. Die Bestimmung von B ist nur möglich, wenn für die Eichmessung eine Substanz zur Verfügung steht, die schon bei tieferen Temperaturen quantitativ zerfällt und damit die Empfindlichkeit für B (I_{0B} in Abb. 3b) zu messen erlaubt. Z. B. läßt sich $Pb(CH_3)_4$ für eine CH_3-Bestimmung verwenden

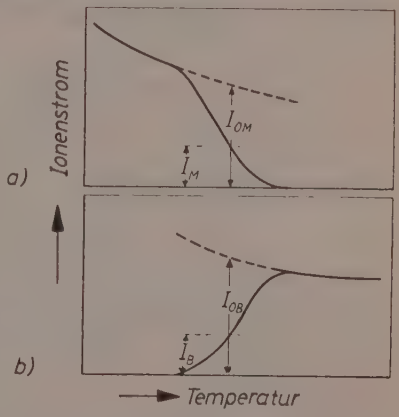


Abb. 3.

c) Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeit pro Stoß.

Setzen wir voraus, daß ein Molekül bei jeder Wandberührung während der Stoßzeit mit der Wand ins thermische Gleichgewicht

[7] Der relative Ionenstrom von Molekülbruchstücken kann sich unter Umständen auch auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Anfangsenergieverteilung ändern. Das hat jedoch keinen Einfluß auf die Konzentrationsbestimmung (S. 275).

kommt, so wird die Wahrscheinlichkeit w, daß infolge eines Wandstoßes eine Reaktion stattfindet, unabhängig von der Vorgeschichte, d. h. von der Zahl der vorangegangenen Stöße, sowie von der speziellen Geometrie der Anordnung und nur abhängig von der Temperatur und der Oberflächenbeschaffenheit der Wand des Ionisationsraumes sein. Für einfache Reaktionen läßt sich dann w aus den Konzentrationen des Muttermoleküls oder der Reaktionsprodukte und der mittleren Stoßzahl $\bar{n}$ bestimmen. Es läßt sich zeigen, daß für eine Reaktion der Form $M \rightarrow A + B$ mit den in Abb. 3 festgelegten Größen folgende Beziehung gilt:

$$\frac{I_B}{I_{0B}} = \left(1 - \frac{I_M}{I_{0M}}\right) = \frac{\bar{n}w}{1 + \bar{n}w}. \qquad (1)$$

Daraus folgt näherungsweise für $\bar{n}w \ll 1$:

$$w = \frac{1}{\bar{n}} \frac{I_B}{I_{0B}} = \frac{1}{\bar{n}} \left(1 - \frac{I_M}{I_{0M}}\right). \qquad (2)$$

Bestehen für ein Molekül mehrere Zerfallsmöglichkeiten

$$\begin{aligned} M &\rightarrow A_1 + B_1 \\ M &\rightarrow A_2 + B_2 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ M &\rightarrow A_i + B_i, \end{aligned}$$

so gilt an Stelle von Gl. (1):

$$\frac{I_{Bi}}{I_{0Bi}} = \frac{w_i}{1 + \bar{n}\Sigma w_i}.$$

Eine dritte Reaktionsmöglichkeit ist die Stufenreaktion, wie sie z. B. für $Hg\,(CH_3)_2$ oder $C\,(CH_3)_4$ zu erwarten ist:

$$\begin{array}{l} AB_2 \rightarrow AB + B \\ \qquad\quad \downarrow \\ \qquad\quad A + B. \end{array}$$

Hier werden die Formeln sehr schnell unübersichtlich. Nur für die Konzentrationsabnahme des Moleküls AB_2 selbst gilt die einfache, aus Gl. (1) sofort abzuleitende Beziehung:

$$\frac{I_M}{I_{0M}} = \frac{1}{1 + 2\bar{n}w};$$

w ist dann die Wahrscheinlichkeit, daß pro Stoß eine der beiden Bindungen gelöst wird.

Um aus den Messergebnissen die Reaktionswahrscheinlichkeit w pro Stoß numerisch berechnen zu können, muß noch die mittlere Stoßzahl $\bar{n}$ aus der Kästchengeometrie bestimmt werden. $\bar{n}$ wird um so

kleiner sein, je größer die Spaltfläche $f = f_K + f_I$ (siehe Abb. 2) ist, und zwar gilt, wenn F die Wandfläche des Ionisationsraumes bedeutet,

$$\overline{n} = c \frac{F}{f},$$

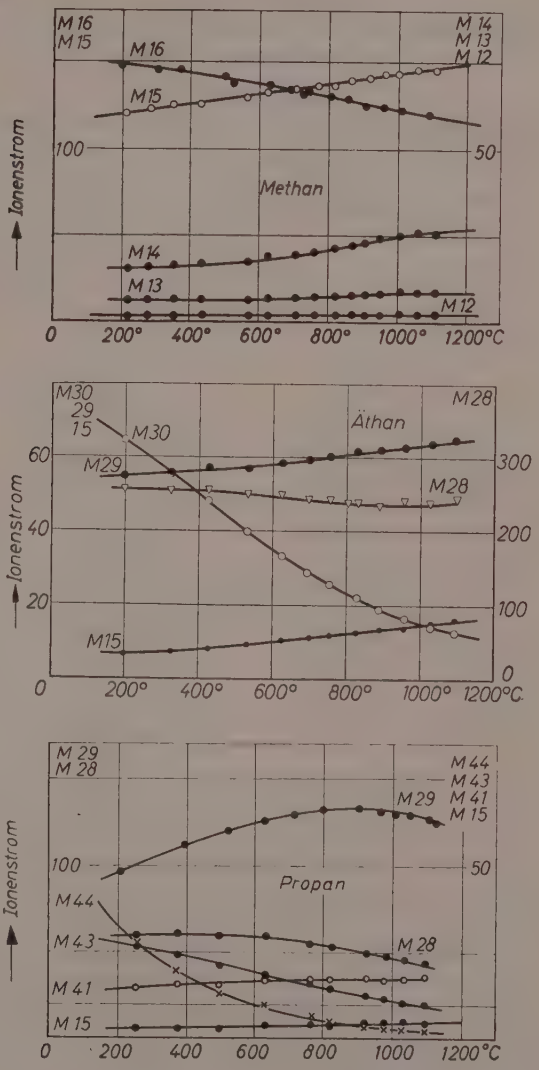


Abb. 4a—c. Spektren von Methan, Äthan und Propan.

wobei c ein Geometriefaktor von der Größenordnung 1 ist. Im vorliegenden Fall ist $F/f \approx 34$ und $\bar{n} \approx 30$. Da es sich nicht vermeiden läßt, daß auch ein kleiner Teil der Gaszuleitung mit aufgeheizt wird, gibt das so ermittelte $\bar{n}$ nur eine untere Grenze an. Eine Abschätzung zeigt, daß die effektive Stoßzahl zwischen 30 und 60 liegt. Für die Auswertung wurde immer mit einem Wert von 40 gerechnet.

Meßergebnisse.

a) Temperaturabhängigkeit der Massenspektren gesättigter Kohlenwasserstoffe.

Die Spektren einiger einfacher Kohlenwasserstoffe wurden im Temperaturbereich von 200 bis 1200° C vermessen. Wie schon früher erwähnt, sind in allen folgenden Meßkurven die Ionenströme nicht absolut gemessen, sondern auf ein beigegebenes Edelgas bezogen. Abb. 4 zeigt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit der Spektren von Methan, Äthan, Propan und n-Butan. Die Elektronenbeschleunigungsspannung betrug in allen Fällen 50 Volt.

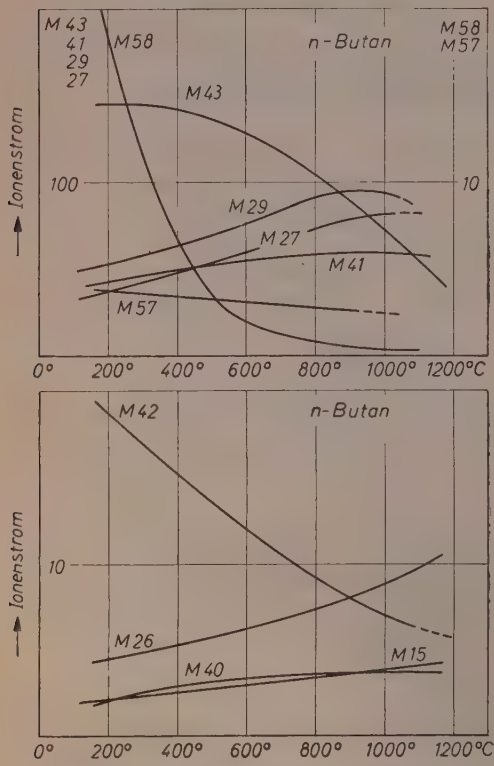


Abb. 4d. Spektrum von Butan.

Im Bereich von 80° bis 300° C sind Messungen von Stevenson[8] und Berry[9] gemacht worden. Die von Berry gefundenen Temperaturkoeffizienten sind höchstens in dem kleinen, die analytische Massenspektrometrie interessierenden Temperaturbereich als konstant anzusehen. Aus den

[8] D. P. Stevenson, J. chem. Physics **17** (1949) 101.
[9] C. E. Berry, J. chem. Physics **17** (1949) 1164.

eigenen Messungen lassen sich folgende allgemeinen Regeln ablesen bzw. für höhere Temperaturen bestätigen:

1. Einzellinien: Die Intensität des Mutterions nimmt prinzipiell mit zunehmender Temperatur ab (Abb. 5), während das Methylion stets zunimmt. Die Intensitäten der anderen Linien laufen zum Teil durch ein Maximum.

2. Gruppenionisation: Fassen wir die Intensitäten innerhalb von Ionengruppen gleicher C-Atomzahl (C_n) zusammen, so erhalten wir eine Aussage über das Verhalten der C—C-Bindungen bei

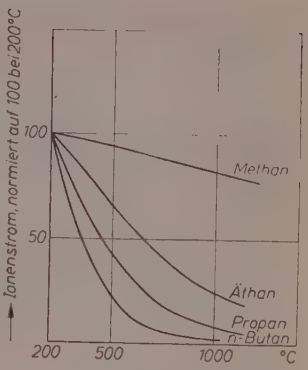


Abb. 5. Intensität der Mutterionen von Methan, Äthan, Propan und n-Butan.

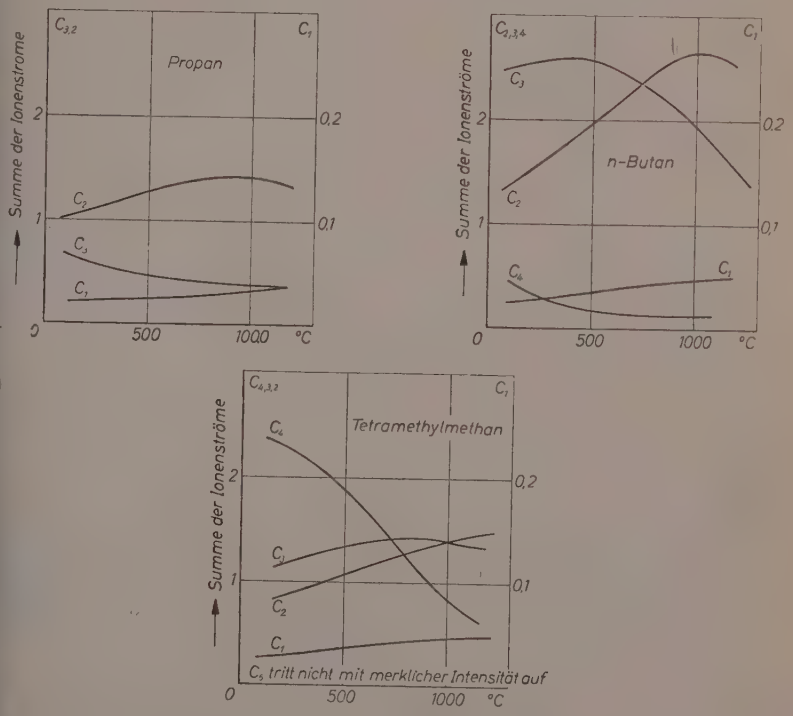


Abb. 6. Gruppenionisation von Propan, n-Butan und Tetramethylmethan.

Elektronenstoß. Folgende Gesetzmäßigkeiten deuten sich an (Abb. 6).

a) C_1 Die Gruppenionisation ist sehr gering, nimmt aber in allen Fällen mit der Temperatur zu.

b) C_{max} Die Gruppenionisation sinkt in allen Fällen, zum Teil sehr rasch, mit zunehmender Temperatur.

c) C_n Die Gruppenionisation einer zwischen n_{max} und $n = 1$ liegenden C_n-Gruppe durchläuft ein Maximum, das bei um so tieferen Temperaturen liegt, je größer n ist.

3. Totalionisation (Summe aller Ionenströme):

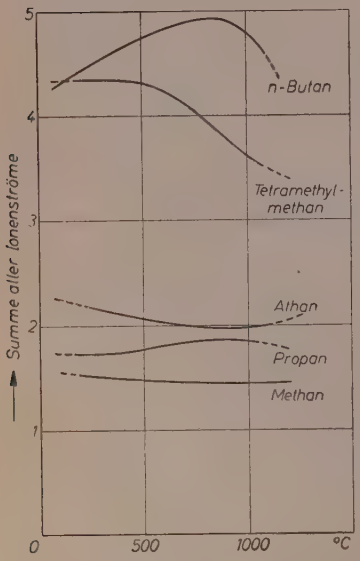


Abb. 7. Totalionisation von Methan, Äthan, Propan, n-Butan und Tetramethylmethan. Die Ordinate gibt an das Verhältnis der Summe aller Ionenströme des betreffenden Gases zu dem Ionenstrom auf Masse 84 (Kr) bei gleichem Partialdruck von Meßgas und Krypton.

Die relativen Änderungen der Totalionisation mit der Temperatur sind geringer als bei der Gruppenionisation oder bei der Intensität von Einzellinien (Abb. 7).

Die Veränderungen in den Ionisierungsquerschnitten lassen sich nun in den meisten Fällen aus der Annahme erklären, daß bei den Molekülen im Ionisationsraum durch Wandstöße Schwingungszustände angeregt worden sind. Es wäre falsch, aus der Abnahme der Intensität des Mutterions und aus der damit häufig parallelgehenden Zunahme der Intensität von Bruchstückionen allgemein auf den Beginn einer thermischen Zersetzung zu schließen.

Abb. 8 gibt die Potentialkurve des Grundzustandes eines zweiatomigen Moleküls und dazu eine mögliche Potentialkurve des Molekülions wieder. In die Kurve des Grundzustandes sind die Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Kernabstandes für den Schwingungsgrundzustand und den ersten und dritten Schwingungszustand mit den entsprechenden Franck-Condon-Zonen eingezeichnet. Aus dem Schwingungsgrundzustand sind offensichtlich nur Übergänge zum stabilen Molekülion mit merklicher Intensität

möglich, während aus höheren Zuständen auch Übergänge in das Kontinuum auftreten werden. Mit zunehmender Temperatur wird in diesem Modellfall die Intensität des Molekülions ab- und die des Bruchstückions zunehmen. Mit einer etwas anderen Lage der Potentialkurve läßt sich auch eine Intensitätszunahme für das Molekülion voraussagen. Ein Beispiel für diese Möglichkeit wurde bisher jedoch nicht gefunden.

Durch die Verschiebung der FRANCK-CONDON-Zonen ändert sich zugleich mit der Übergangswahrscheinlichkeit zu stabilen und instabilen Zuständen auch die Differenz zwischen der Termenergie E_T des mit maximaler Intensität angeregten Zustandes im Kontinuum und der zugehörigen Dissoziationsgrenze des Molekülions. Diese Differenzenergie E_D wird den auseinanderfliegenden Molekülteilen als kinetische Energie mitgegeben. Bisher wurden Anfangsenergien bis zu 7 eV gemessen[10, 11, 12]. Die relativ zu einem Edelgas gemessenen Intensitäten von Bruchstückionen werden daher den Ionisierungsquerschnitten nicht streng proportional sein. Die Proportionalität ist wegen der wechselnden Anfangsenergie durch Diskriminierung an den verschiedenen Spalten in einem nicht genau angebbaren Maße gestört. Dabei sind Ionen größerer Anfangsenergie gegenüber Ionen kleiner (z. B. thermischer) Anfangsenergie benachteiligt.

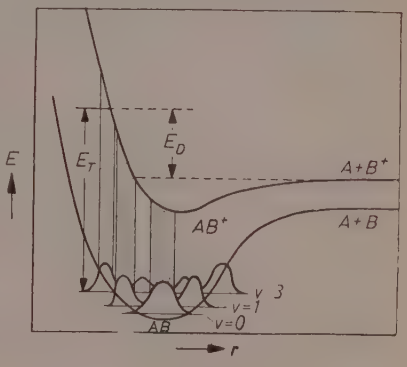


Abb. 8.

b) Das Appearance-Potential des Methylions bei gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Bei den im vorangehenden Abschnitt erwähnten Kohlenwasserstoffen wurden auf der Suche nach freien Methylradikalen auch die Appearance-Potentiale der Methylionen vermessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben.

[10] C. E. BERRY, Physic. Rev. **78** (1950) 597.
[11] H. D. HAGSTRUM, Rev. mod. Physics **23** (1951) 185.
[12] O. OSBERGHAUS und R. TAUBERT, Angew. Chem. **63** (1951) 287.

Tabelle 1. Appearance Potentiale des CH_3^+-Ions.

Ion	Temp.-Bereich °C	Zahl der Messungen	AP in Volt eigene Messungen	AP in Volt fremde Messungen	Minimal-Energie aus thermochem. Daten[1] mit $IE(CH_3) = 9{,}88$	Standard Ion IE in Volt
CH_3^+ Radikal aus $Pb(CH_3)_4$	600—900	8	9,88[6] ±0,05	9,85[2] ±0,1	—	Kr^+ 14,00
CH_4^+ Methan	650—890	6	13,14[6] ±0,06	13,12[3] ±0,02	—	Kr^+ 14,00
CH_3^+ Methan	750—1200	11	14,28[6] ±0,09	14,39[3] ±0,02	14,26	CH_4^+ Methan 13,14
CH_3^+ Äthan	200—1100	9	14,3	14,2[4] ±0,3	13,5	Kr^+ 14,00
CH_3^+ Propan	870—1130	2	18,5	—	$13{,}4_5$	Ne^+ 21,57
CH_3^+ n-Butan	250—880	3	16,5	>20[5]	$13{,}3_5$	Ne^+ 21,57
CH_3^+ i-Butan	200—850	3	16,7	20[5] ±2	$13{,}1_3$	Ne^+ 21,57
CH_3^+ Tetramethylmethan	200—830	6	17	—	—	Kr^+ 14,00
CH_3^+ Methylchlorid Prozeß: $e + CH_3Cl \rightarrow 2e + CH_3^+ + Cl$	220—1120	15	13,8	—	$13{,}3_7$	Kr^+ 14,00

[1] M. Szwarc, Chem. Reviews **47** (1950) 75/173.

[2] A. Langer, J. A. Hipple and D. P. Stevenson, J. chem. Physics **22** (1954) 1836.

[3] C. A. McDowell and J. W. Warren, Discuss. Faraday Soc. Hydrocarb. **10** (1951) 53.

[4] J. A. Hipple jr. Physic. Rev. **53** (1938) 530.

[5] D. P. Stevenson and J. A. Hipple jr. J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 1588.

[6] Differenz-Extrapolation nach 3. Fehler der eigenen Messungen: mittl.-quadr. Fehler der Einzelmessung.

Die AP wurden entweder gegen Krypton oder gegen Neon gemessen. Die der Auswertung zugrunde gelegten Ionisierungsenergien dieser Gase waren 14,00 und 21,58 eV. Wenn irgend möglich, wurde die von McDowell und Warren[13] angegebene Differenzextrapolation angewandt. Wo der unterschiedliche Kurvenverlauf dies nicht erlaubte, wurde in konventioneller Weise der erste merkliche Stromeinsatz als AP genommen. Die Ionisierungskurven der Methylionen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe haben mit Ausnahme des Methans in der Nähe des Einsatzpunktes einen ausgesprochen flachen und gekrümmten Verlauf, so daß eine Bestimmung des AP nicht ohne Willkür möglich ist.

c) Methylradikale bei gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Aus thermo-chemischen Messungen kennt man die Bindungsenergien E der CH_3-X-Bindungen. Die Ionisierungsenergie des Methylradikals beträgt 9,9 eV. Mit den von Szwarc[14] angegebenen Bindungsenergien findet man für die zur Bildung eines CH_3^+-Ions notwendige Minimalenergie bei den in Tab. 1 aufgeführten Kohlenwasserstoffen als tiefsten Wert 13,1 eV bei Isobutan. Alle AP unter 13 V lassen sich dann nur noch durch das Auftreten freier Methylradikale erklären.

Tabelle 2. Ausschließungsgrenzen und Konzentrationen von Methylradikalen.

Verbindung	Temperatur ° C	Ausschließungsgrenze* bzw. Radikalkonz. in Mol%	Reaktionswahrscheinlichkeit $w(\bar{n}=40)$ pro Stoß
Methan	1200	$< 0{,}1$*	—
Äthan	1100	$< 0{,}2_4$*	—
n-Butan	1100	0,6	$0{,}0001_5$
i-Butan	1126	1,1	0,0003
$C(CH_3)_4$	953	$4_{,8}$	$0{,}001_2$
	1025	12	0,003
	1170	27	0,007

Ionisationskästchen aus Chrom-Nickel mit Platineinsatz. Die Messung für Methan wurde auch ohne Platineinsatz mit gleichem Ergebnis durchgeführt. w in der letzten Spalte bedeutet die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Methylradikal gebildet wird.

[13] C. A. McDowell und J. W. Warren, Disc. Farad. Soc. Hydrocarbons **10** (1951) 53.

[14] M. Szwarc, Chem. Reviews **47** (1950) 75/173.

Für die Messung der Radikalkonzentrationen wurde deshalb eine Elektronenenergie von 12 eV gewählt. Bei den geringen Radikalkonzentrationen ist dabei nicht zu erwarten, daß man als AP den unter günstigeren Umständen gemessenen tiefsten Wert von $9{,}8_8$ V findet. In Tab. 2 sind die Konzentrationen bzw. Ausschließungsgrenzen für 5 Kohlenwasserstoffe angegeben. Die Werte können bis auf einen Faktor 2 unsicher sein.

Bei Methan (Abb. 9a), Äthan und Propan treten keine meßbaren Radikalkonzentrationen auf. Die Möglichkeit, durch eine Vorbehandlung des Platineinsatzes die Oberflächenaktivität zu beeinflussen[4], wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

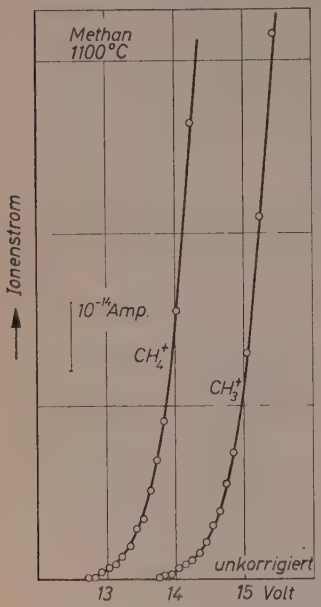


Abb. 9a. Appearance-Potentialkurve für CH_3^+ aus Methan.

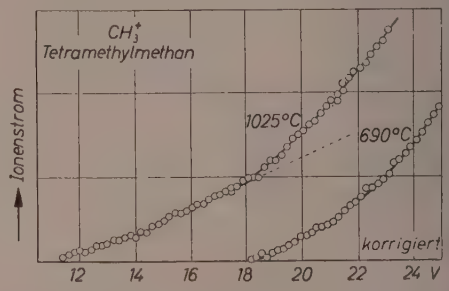


Abb. 9b. Appearance-Potentialkurve für CH_3^+ aus Tetramethylmethan.

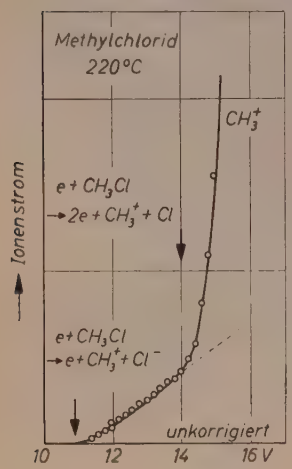


Abb. 9c. Appearance-Potentialkurve für CH_3^+ aus Methylchlorid.

Für Tetramethylmethan zeigt Abb. 9b die Verschiebung des AP von CH_3^+ mit der Temperatur, die die Entstehung von CH_3-Radikalen beweist. Im Spektrum fällt das starke Anwachsen der Masse 28 oberhalb von 700° C auf (Abb. 10), was auf die Bildung von Äthan schließen läßt. Bei 1050° C entstehen auf der Wand des

Ionisationskästchens pro einströmendes Mol Tetramethylmethan ungefähr 0,2 Mol Äthan.

d) Die Zersetzung des Bleitetramethyls.

Als Radikalquelle bei der Empfindlichkeitsbestimmung für Methylradikale diente Bleitetramethyl. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums der schweren Massen ist in Abb. 11a wiedergegeben. Oberhalb von 850° C ist die Verbindung praktisch völlig dissoziiert.

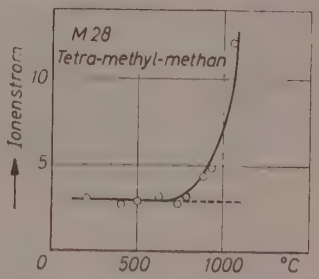


Abb. 10. Äthanbildung aus Tetramethylmethan.

Da die einzelnen Massen nicht mehr aufgelöst wurden, sind in Abb. 11a die Maxima der jeweiligen Ionengruppen aufgetragen. Die Gruppe des Mutterions trat über den ganzen Temperaturbereich nicht mit merklicher Intensität auf. Das Absinken der Intensität des Bleiions oberhalb von 700° C erklärt sich vermutlich daraus, daß ein Teil des Bleitetramethyls schon in der Zuleitung zersetzt wird.

Die wichtigsten Linien der leichten Massen zeigt die Abb. 11b. Als Reaktionsprodukte treten CH_3, CH_4 und C_2H_6 auf. Masse 16 ist dabei als Maß für die Methankonzentration, Masse 27 für Äthan und 15 für die Radikalkonzentration zu nehmen. Bei tiefen Temperaturen ist der Ionenstrom auf Masse 15 natürlich im wesentlichen auf Bruchstückionen des $Pb(CH_3)_4$ und nicht auf Radikale zurückzuführen. Außer

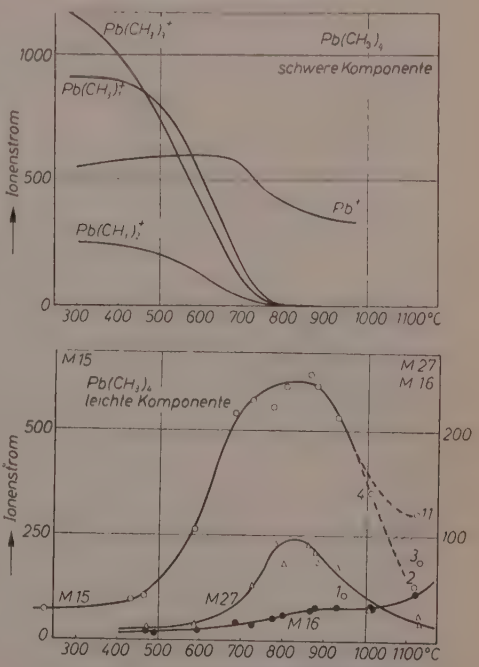


Abb. 11a und b. Massenspektrum von Bleitetramethyl.

CH_3, Methan und Äthan wurden keine Reaktionsprodukte gefunden.

Da das $Pb\,(CH_3)_4$ bei 800° C vollständig zersetzt ist, läßt sich unter Berücksichtigung des für die Bildung von Methan und Äthan verbrauchten Anteils (30% bei 800° C) der Partialdruck des Methylradikals im Reaktionsraum relativ zu einem gleichzeitig eingelassenen Edelgas angeben. Bei der Berechnung muß der Unterschied der Molekulargeschwindigkeiten von $Pb\,(CH_3)_4$ und CH_3 berücksichtigt werden. Außerdem wird die Voraussetzung gemacht, daß sämtliche nicht für die Bildung der feststellbaren Reaktionsprodukte (Methan und Äthan) verbrauchten Kohlenstoffatome in den Methylradikalen wieder auftauchen („100%ige Kohlenstoffbilanz").

Aus dem so ermittelten Partialdruck erhält man für die Empfindlichkeit des Methylradikals auf Masse 15 relativ zu Kr 84 den Wert $0{,}6_4$ und relativ zu Methan Masse 16 den Wert $1{,}_0$. Diese Zahl ist etwa doppelt so groß wie die von Lossing und Tickner[2] gefundene.

Der Wert 1,0 ist als untere Grenze anzusehen, wenn die Voraussetzung einer 100%igen Kohlenstoffbilanz nicht erfüllt ist. Der rasche Abfall der Intensität des Methylions oberhalb 850° C (Abb. 11b) kann nur durch Annahme einer sekundären Reaktion des Methylradikals mit der Wand gedeutet werden, bei der die Reaktionsprodukte nicht feststellbar waren. In diesem Temparaturgebiet sind die Messungen schlecht reproduzierbar. Die in Abb. 11b an den Meßpunkten für das Methylion vermerkten Zahlen geben die zeitliche Reihenfolge der Messungen an. Daß die Intensitätsabnahme nicht auf die allgemeine Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit des Methylradikals zurückzuführen ist, wurde durch eine Messung des Verhältnisses CH_2^+/CH_3^+ sichergestellt, das in diesem Fall sehr stark mit der Temperatur ansteigen müßte.

Die Bildung der Äthanmoleküle muß an der Wand stattfinden, da die Zahl der Gasstöße im Reaktionsraum < 1 und die Stoßausbeute für den Rekombinationsprozeß klein ist[2, 15].

Die Ionisierungsenergie des Methylradikals wurde aus 8 Messungen zwischen 600° und 900° C durch Differenzextrapolation zu

$$9{,}8_8 \pm 0{,}05\ \text{V}^{17}$$

bestimmt, was mit dem von Hippel und Stevenson[16] gemessenen Wert von 9,85 ± 0,1 V innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt.

[15] G. B. Kistiakowsky und E. K. Roberts, J. chem. Physics **21** (1953) 1637.

[16] A. Langer, J. A. Hipple and D. P. Stevenson, J. chem. Physics **22** (1954) 1836.

[17] Fehler: mittlerer quadratischer Fehler der Einzelmessung.

Tab. 3 gibt das Massenspektrum des Methylradikals bei ca. 900° C wieder.

Tabelle 3. Massenspektrum des Methylradikals bei 900° C.

Ion	CH_3^+	CH_2^+	CH^+	C^+
Intens.:	100	54	10	3

e) Methylchlorid.

Die Intensitäten der wichtigsten Massen des Spektrums von Methylchlorid sind in Abb. 12 wiedergegeben.

Die Intensität des Mutterions CH_3Cl^+ (M 50) nimmt nach fast horizontalem Verlauf oberhalb von 550° C mit steigender Temperatur

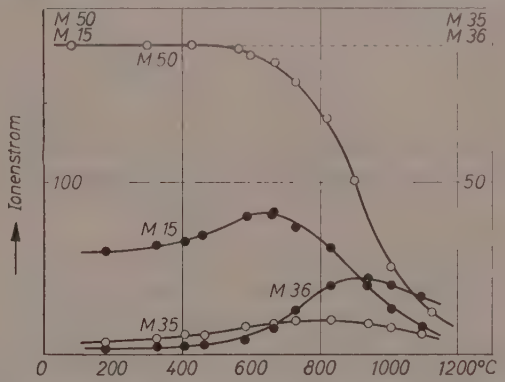


Abb. 12. Spektrum von Methylchlorid. M 50: CH_3Cl^+, M 36: HCl^+, M 35: Cl^+, M 15: CH_3^+.

sehr rasch ab, während die Intensität des HCl^+-Ions (M 36) im gleichen Temperaturbereich bis etwa 900° C ansteigt. Es liegt nahe, den steilen Intensitätsabfall beim Mutterion (M 50) durch das Einsetzen einer Reaktion zu erklären. Die Existenz einer solchen Reaktion wird durch das Auftreten von molekularem HCl im Gasraum bei höheren Temperaturen bewiesen. Daß die meisten auftretenden HCl^+-Ionen wirklich durch eine einfache Ionisation von HCl-Molekülen entstehen, folgt aus ihrem AP, das aus Messungen zwischen 950 und 1050° C zu $12{,}6_5$ V gefunden wurde. Eine Bildung der HCl^+-Ionen durch innere Umlagerung des CH_3Cl-Moleküls bei Elektronenstoß würde eine um ca. 2,5 eV höhere Energie benötigen.

Einen weiteren Hinweis, daß HCl im Gasraum als Molekül vorhanden ist, findet man darin, daß die HCl^+-Ionen keine nennenswerte Anfangsenergie besitzen. Die Anfangsenergie eines Ions kann aus der Divergenz des entsprechenden

Ionenbündels erschlossen werden[8, 10]. Das Fehlen jeglicher Anfangsenergie (bis auf einen Rest von 0,03 bis 0,1 eV thermischer Energie) ist ein notwendiges, wenn auch nicht hinreichendes Kriterium für den molekularen Ursprung eines Ions. Das Prinzip einer solchen Messung ist in Abb. 13 dargestellt.

Es liegt nahe, die Bildung der Salzsäure durch einen Prozeß

$$CH_3Cl_{ads} \rightarrow CH_2 + HCl$$

zu erklären. CH_2-Radikale konnten jedoch nicht gefunden werden.

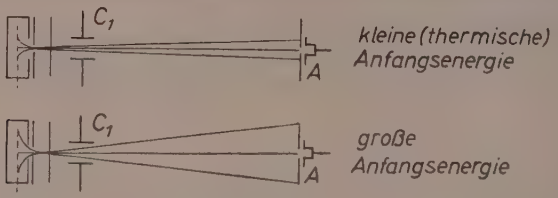


Abb. 13a. Prinzip der Anfangsenergie-Messung: Das Ionenbündel, dessen Divergenz durch die Größe der Anfangsenergie seiner Ionen bestimmt ist, wird durch Veränderung der am Kondensator C_1 (siehe Abb. 1) anliegenden Spannung am Auffänger A vorbeigeführt.

Über das Auftreten von Methylradikalen kann im Falle des Methylchlorids nichts ausgesagt werden, da der Prozeß

$$e + CH_3Cl \rightarrow CH^+_3 + Cl^- + e$$

fast die gleiche Energie benötigt wie die Ionisation des Methylradikals.

Abb. 9c zeigt eine typische AP-Kurve des Methylions. Der zweite Anstieg entspricht dem Prozeß

$$e + CH_3Cl \rightarrow CH_3^+ + Cl + 2e$$

mit einem AP von 13,9 $\pm$ 0,5 V. Setzt man für die Ionisierungsenergie des Methylradikals den oben angegebenen Wert von 9,9 eV ein, so erhält man eine Bindungsenergie der CH_3Cl-Bindung von ca. 4 eV, die um 0,5 eV höher liegt als die aus thermo-chemischen Daten errechnete. Möglicherweise entsteht das CH_3^+-Ion bei diesem Prozeß mit kinetischer Energie, was auch durch die gemessene Bündeldivergenz (Abb. 13b) angedeutet wird.

Atomares Chlor ist kaum zu erwarten, da es sofort mit der Wand reagieren wird. Die beobachteten Chlor-Ionen stammen zum größten Teil oder ganz aus einem Elektronenstoßprozeß entweder am HCl- oder am CH_3Cl-Molekül, wie man aus ihrer beträchtlichen kinetischen Anfangsenergie erkennen kann (Abb. 13b).

Die Intensitätskurve des Mutterions wurde, wie in Abb. 12 angegeben, extrapoliert und die Reaktionswahrscheinlichkeit w pro Stoß

unter Annahme einer mittleren Stoßzahl $\bar{n} = 40$ nach Gl. (2) berechnet. Da ln w gegen $1/T$ aufgetragen eine Gerade ergibt, kann man für w den Ansatz $w = p \cdot \exp(-E/RT)$ machen und eine „Aktivierungsenergie" E für den Zerfallsprozeß ausrechnen (Abb. 14). Sie beträgt ~ 26 Kcal/Mol und ist unabhängig von der Stoßzahl $\bar{n}$, die man der Auswertung

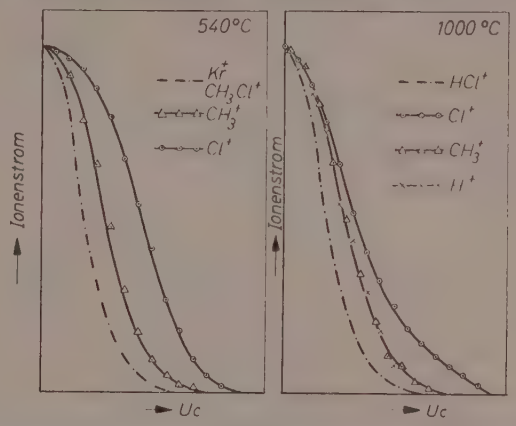


Abb. 13b. Anfangsenergiemessung für Kr^+ und einige aus CH_3Cl gebildete Ionen. Aufgetragen ist der Strom im Auffänger A (Abb. 13a) in Abhängigkeit von der Spannung U_c am Ablenkkondensator C_1. Die Elektronenenergie ist 50 eV. Die thermische Energie von Ionen, die nicht aus Dissoziationsprozessen stammen (Kr^+, HCl^+ und CH_3Cl^+), ist zu klein, um sich in der Bündelweite bemerkbar zu machen. Diese ist im vorliegenden Fall für Ionen mit thermischer Energie vielmehr durch die Spaltabmessungen bedingt. Für die Ionen, deren Bündel merklich verbreitert ist, muß eine Anfangsenergie von einigen Zehntel eV und größer angenommen werden.

zugrundelegt. Es wurde je eine Meßreihe für das Chrom-Nickel-Kästchen mit und ohne Platineinsatz aufgenommen. Die „Aktivierungsenergie" war innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche. Für die Größe p erhält man einen überraschend großen Wert von 2×10^3.

Um die Bedeutung der gefundenen Aktivierungsenergie und des Faktors p zu verstehen, müssen wir etwas genauere Annahmen über den Reaktionsmechanismus auf der Wand machen. Daß die Reaktion nicht etwa im Gasraum stattfindet, ist leicht einzusehen: bei einem monomolekularen Zerfall des CH_3Cl-Moleküls im Gasraum müßte als Aktivierungsenergie mindestens die Bindungsenergie $E(CH_3—Cl) = 80$ Kcal/Mol des freien Moleküls auftreten.

In dem einfachen Modell der Abb. 15a nehmen wir an, daß alle Teilchen, die eine ausreichende Impulskomponente senkrecht zur Wand haben, um die Potentialschwelle E_{aA} zu überwinden, adsorbiert werden (aktivierte Adsorption) und mit der Wand reagieren, bevor sie diese wieder verlassen können. Die Reaktionswahrscheinlichkeit pro Wandstoß errechnet sich unter der Voraussetzung $E_{aA}/RT \gg 1$ zu.

$$w = p \cdot e^{-\frac{E_{aA}}{RT}} \quad \text{mit} \quad p = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{RT}{E_{aA}}} .$$

Wegen $E_{aA}/RT \gg 1$ ergäbe sich $p < 1$; dies widerspricht den Meßergebnissen.

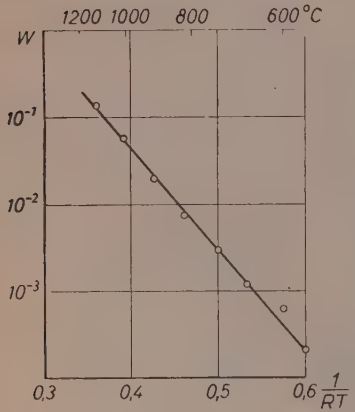


Abb. 14.

Als zweite prinzipielle Möglichkeit einer monomolekularen Wandreaktion kann man annehmen, daß die Potentialschwelle vernachlässigbar klein ist, so daß zunächst alle Teilchen adsorbiert werden (Abb. 15b) und aus dem adsorbierten Zustand heraus entweder dissoziieren bzw. reagieren oder wieder desorbiert werden. Diese beiden Prozesse stehen in Konkurrenz, und je länger ein Teilchen auf der Wand bleibt, um so größer ist die Chance einer Reaktion. Das adsorbierte Molekül wird nun dauernd von den schwingenden Gitteratomen des Wandmaterials angestoßen. Bezeichnen wir den Bruchteil der „Stöße", der zur Desorption führt, mit β_{des}, so ist

$$\beta_{des} = S_{des}\, e^{-\frac{E_{ads}}{RT}} ,$$

wobei S_{des} den „sterischen Faktor für Desorption" und E_{ads} die Adsorptionsenergie bedeutet. Entsprechend gilt für den Bruchteil der Stöße, der die für eine Reaktion notwendige Aktivierungsenergie E_a überträgt:

$$\beta_a = S_a\, e^{-\frac{E_a}{RT}} ;$$

Nun ist

$$w = \frac{\beta_a}{\beta_a + \beta_{des}} \approx \frac{\beta_a}{\beta_{des}} ;$$

daraus folgt

$$w = p \cdot e^{-\frac{E_a - E_{ads}}{RT}} \quad \text{mit} \quad p = \frac{S_a}{S_{des}} . \tag{3}$$

Bei diesem Modell haben wir also unter der gemessenen „Aktivierungsenergie" E die Differenz zwischen effektiver Aktivierungsenergie E_a und Adsorptionsenergie E_{ads} zu verstehen. Daß p, das Verhältnis der sterischen Faktoren, einen Wert von der Größenordnung 1000 hat, ist denkbar. Z. B. werden nur solche Stöße zur Desorption führen, bei denen das Molekül einen ausreichenden Betrag an Translationsenergie erhält, und zwar mit einer Impulskomponente senkrecht zur Wandfläche. Das ist nur bei einem kleinen Prozentsatz der Stöße der Fall, die an sich energetisch ausreichen.

Wir brauchen uns über den Charakter der „Stöße" (Prozesse bei denen Energie von der Wand auf das adsorbierte Molekül übertragen

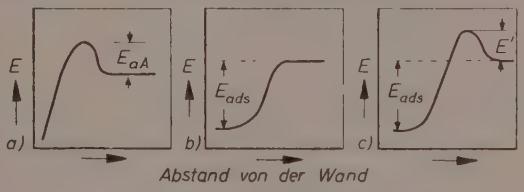


Abb. 15.

wird) keine detaillierten Vorstellungen zu machen, da die Stoßzahl bei der Berechnung von w im Endergebnis herausfällt. Wir setzen lediglich voraus, daß die Art dieses Energieübertragungsmechanismus für den Prozeß der Desorption die gleiche ist wie für den Vorgang der aktivierten Reaktion.

Natürlich ist auch eine Kombination der beiden Modelle a und b denkbar, wie sie in Abb. 15c gezeigt ist. Dabei bleibt der Exponent in Gl. (3) ungeändert.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Paul für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Herr H. Ehrhardt hat uns bei einem Teil der Messungen unterstützt, wofür ihm an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Die verschiedenen Gasproben wurden in dankenswerter Weise vom Max Planck-Institut für Kohleforschung, Mühlheim/Ruhr und von den Chemischen Werken Hüls, Marl Krs. Recklinghausen zur Verfügung gestellt. Für die Darstellung des Bleitetramethyls danken wir dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung der Mittel für diese Untersuchung.

Physikalisches Institut der Universität Bonn.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 286—296 (1955).

Über Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumjodid in Lösungsmittelgemischen.

Von

G. Kortüm, S. D. Gokhale und H. Wilski.

Mit 3 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 21. 3. 1955.)

Es werden Präzisionsleitfähigkeitsmessungen bei 25° C an verdünnten Lösungen von Tetraäthylammoniumjodid in Mischungen aus Acetonitril und Nitrobenzol sowie Acetonitril und Wasser über den ganzen Molenbruch ausgeführt, und der Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel-Onsagerschen Grenzgesetze wird untersucht. In den Acetonitril-Nitrobenzol-Mischungen wurde ein System gefunden, das sich ohne zusätzliche Hypothesen über den ganzen Molenbruch nur mit Hilfe der Debye-Hückel-Onsager-Theorie unter Berücksichtigung schwacher Ionenassoziation beschreiben läßt. Bei der Verwendung von Wasser an Stelle von Nitrobenzol treten bereits Komplikationen auf, so daß man dem System Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril-Wasser eine Mittelstellung zwischen dem „normalen" System und solchen mit stark ausgeprägter Anomalie zuordnen muß.

Problemstellung.

Leitfähigkeitsuntersuchungen in Lösungsmittelgemischen haben in letzter Zeit zunehmendes Interesse gewonnen. Es traten nämlich häufig überraschende Anomalien auf[1–8], so daß die Frage entstand,

[1] *KJ* und $ZnCl_2$ in Wasser-Äthanol: L. C. Conell, R. T. Hamilton und J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **147** (1934) 418.

[2] *Na*-Dodezylsulfat in Wasser-Äthanol: A. F. H. Ward, J. chem. Soc. [London] (1939) 522.

[3] Diäthylammoniumchlorid in Anilin-Nitrobenzol: J. Clay und F. van der Maesen, Physica **16** (1950) 781, 4 A.

[4] *Li*-Pikrat in Wasser-Äthanol: G. Kortüm und A. Weller, Z. Naturforsch. **5a** (1950) 451, 590.

[5] Tetrabutylammoniumbromid in Nitrobenzol-Methanol: H. Sadek und R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 301, 5803.

[6] Tetrabutylammoniumbromid in Methyläthylketon-Methanol: F. M. Sacks und R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 5172.

ob es überhaupt ein Mischsystem gibt, in dem man das Leitfähigkeitsverhalten des gelösten Elektrolyten nur mit Hilfe der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER-Theorie[9] $\Lambda_c = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$ ohne Zuhilfenahme zusätzlicher Hypothesen beschreiben kann. Am wahrscheinlichsten war ein solches Verhalten für einen Elektrolyten, der in zwei möglichst kugelförmige Ionen dissoziiert und für ein Lösungsmittelgemisch, dessen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon > 35$ ist, und dessen Komponenten nicht zu spezifischer Assoziation bzw. zur Bildung von Wasserstoffbrücken neigen.

Während die Tetraalkylammoniumhalogenide die erste Forderung erfüllen, gibt es nur wenige Flüssigkeiten, die die gewünschten Eigenschaften besitzen und außerdem über den ganzen Molenbruch miteinander mischbar sind. Diese Voraussetzungen werden wenigstens annähernd von Acetonitril und Nitrobenzol als Lösungsmittel erfüllt. Aus diesem Grunde wurde zunächst das Tetraäthylammoniumjodid in Mischungen dieser beiden Komponenten untersucht. Um nach Möglichkeit den spezifischen Einfluß eines zur Bildung von Wasserstoffbrücken befähigten Lösungsmittels auf die Leitfähigkeit des gleichen Elektrolyten zu erfassen, wurde das Nitrobenzol durch Wasser ersetzt, und die Leitfähigkeit des gleichen Salzes in Wasser-Acetonitril-gemischen untersucht.

Experimenteller Teil.

Die benutzte Widerstandsmeßanordnung war die gleiche wie früher[4], für die Messung an konzentrierten Lösungen wurde lediglich eine dritte Zelle der Konstante C_Z III $= 6{,}628\ \mathrm{cm}^{-1}$ benutzt. Die Messungen wurden in der gleichen Weise wie früher[8] durchgeführt und ausgewertet. Zur erneuten Überprüfung der Apparatur wurden die *NaCl*-Werte von SHEDLOVSKY[10] und die Pikrinsäurewerte von KORTÜM[8] nachgemessen. Es ergab sich ausgezeichnete Übereinstimmung.

Zur Viskositätsbestimmung diente ein OSTWALD-Viskosimeter, das durch ein geeignetes Röhrensystem gegen die Außenluft abgeschlossen wurde, um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Das Gerät wurde mit Wasser geeicht; allen Viskositätsangaben

[7] Salze in Nitromethan-Methanol und Benzol-Methanol: R. C. MILLER und R. M. FUOSS, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 3076.

[8] Pikrinsäure in Wasser-Äthanol: G. KORTÜM und H. WILSKI, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 256.

[9] L. ONSAGER, Physik. Z. **28** (1927) 277.

[10] T. SHEDLOVSKY, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1411.

liegen die Werte $\eta = 0{,}8941$ Zentipoise und $D_4^{25} = 0{,}99707$ g cm^{-3} zugrunde[11]. Die Meßgenauigkeit liegt bei etwa $\pm$ 0,5%.

Die Dielektrizitätskonstanten der Mischlösungsmittel wurden mit dem Dekameter DK 03 von Slevogt/Wessobrunn gemessen. Das Gerät wurde geeicht mit 1,2-Dichloräthan, Nitrobenzol und Wasser mit den DK-Werten 10,36, 34,82 und 78,54[12]. Die von uns gefundene Eichkurve lag etwas höher als die von der Herstellerfirma angegebene. Die Genauigkeit der gemessenen DK-Werte dürfte etwa $\pm$ 0,5% betragen.

Tabelle 1.

NaCl in H_2O; 25,00° C, $\varkappa_0 = 2{,}13 \cdot 10^{-7}$

$10^2 \sqrt{c}$	Λ_c
2,122	124,6
2,671	124,3
2,937	123,9
3,068	124,0
3,597	123,4
3,668	123,4
4,167	122,9
4,324	122,8
5,023	122,3

Tabelle 2.

HPi in H_2O; 25,00° C, $\varkappa_0 = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$

$10^2 \sqrt{c}$	Λ_c
4,019	372,5
4,849	371,2
5,676	369,8

Nitrobenzol. Ein reines Produkt der Fa. Merck wurde nach den Angaben von Kraus[13] weiter gereinigt, zweimal bei 2 mm *Hg* über eine Kolonne mit etwa 25 theoretischen Böden unter N_2 destilliert, schließlich über aktivem Aluminiumoxyd durch 24stündiges Schütteln getrocknet und aufbewahrt. Zum Gebrauch wurde es durch eine Fritte *G*4 vom Aluminiumoxyd mit trockenem Stickstoff abgepreßt, entweder direkt in die Leitfähigkeitszelle usw. oder in den Mischkolben. Das reine Produkt war blaßgelb und zeigte einen Brechungsindex von $n_D^{25} = 1{,}5500$ und eine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_0^{25} = 3$ bis $5 \cdot 10^{-10}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Acetonitril (Riedel de Haën, rein) wurde nach der Vorschrift von Walden[14] gereinigt und in der Umlaufapparatur[15] über K_2CO_3

[11] Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. I, 83.

[12] National Bureau of Standards Circular Nr. 514.

[13] C. R. Witschonke und C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2473.

[14] P. Walden und E. J. Birr, Z. physik. Chem. **144** (1929) 269.

[15] G. Kortüm und H. Wilski, Z. physik. Chem. **202** (1953) 35.

getrocknet. Das reine Produkt zeigte einen Brechungsindex von $n_D^{25} = 1{,}3418$ und eine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_0^{25} = 0{,}6$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Tetraäthylammoniumsalze. Das Jodid (p. a. Riedel de Haën) sowie das Chlorid und Bromid (rein, Schuchardt, München) wurden durch häufiges Umkristallisieren aus Leitfähigkeitswasser und Methanol gereinigt und im Vakuum bei 78° C über P_2O_5 getrocknet. Erneute Umkristallisation änderte nichts mehr an der Leitfähigkeit der Salze.

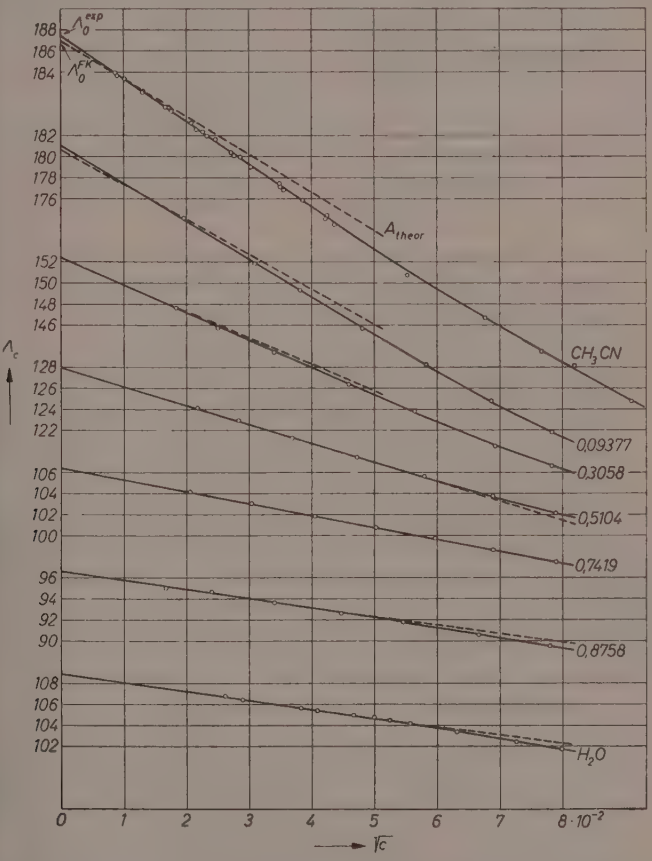


Abb. 1. Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril-Wasser-Mischungen bei 25° C. Die Zahlen geben die Molenbrüche des Wassers an; die theoretische Grenzneigung ist gestrichelt gezeichnet.

Meßergebnisse und Diskussion.

Wie aus den zusammenfassenden Angaben der Tab. 3 und der Abb. 2 hervorgeht, verhält sich das Tetraäthylammoniumjodid in den Mischungen aus Acetonitril und Nitrobenzol ebenso wie in den reinen Lösungsmitteln wie ein schwacher Elektrolyt. Die Kurven $\Lambda_c = f(\sqrt{c})$ verlaufen im Gebiet niedriger Konzentrationen stets praktisch linear, wenn ihre Neigung auch in jedem Fall größer ist als die aus der Debye-Hückel-Onsager-Theorie berechnete. Bei höheren Konzentrationen steigt die Leitfähigkeit wieder an. Unterstellt man, wie das allgemein üblich ist, daß die Abweichungen nach unten im Gebiet niedriger Konzentrationen lediglich die Folge von unvollständiger Dissoziation bzw. Ionen-Assoziation sind, so lassen sich aus den Leitfähigkeitsdaten mit Hilfe der Methode von Fuoss und Kraus[16] Dissoziationskonstanten berechnen. Diese sind ebenfalls in der Tab. 3 angegeben[17].

Tabelle 3. Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril-Nitrobenzol-Mischungen.

x_{PhNO_2}	D_4^{25}	η	ε	$10^9 \varkappa_0$	Λ_0^{FK}	Λ_0^{exp}	A_{th}	A_{exp}	K_a	$\Lambda_0 \cdot \eta$
0,0000	0,77677	0,356	36,1	4,60	187,0	187,5	359	408	0,12	0,666
0,07175	0,83411	0,417	36,1	3,31	160,1	160,8	307	358	0,13	0,668
0,2573	0,95249	0,614	35,9	5,34	112,2	112,7	212	252	0,092	0,689
0,4688	1,04907	0,886	35,7	3,09	79,05	79,47	149	187	0,080	0,700
0,7315	1,13488	1,312	35,3	2,56	53,62	53,97	102	132	0,063	0,703
1,0000	1,19815	1,847	34,8	0,45	37,68	38,00	73	105	0,034	0,696

x_{PhNO_2} = Molenbruch des Nitrobenzols; D_4^{25} (g cm^{-3}) = Dichte; η (Zentipoise) = Viskosität; ε = Dielektrizitätskonstante; $\varkappa_0$ (Ω^{-1} cm^{-1}) = Eigenleitfähigkeit des reinen Lösungsmittels (Mittelwert). Die Schwankungen in $\varkappa_0$ sind natürlich auf zufällige Verunreinigungen zurückzuführen (CO_2?), sie haben wegen ihrer Kleinheit für die Meßergebnisse keine Bedeutung; Λ_0(cm^2 Ω^{-1}) = Grenzwert der Leitfähigkeit nach Fuoss und Kraus (FK) bzw. durch direkte lineare Extrapolation (exp); A = Neigung der Onsager-Geraden; K_a = thermodynamische Dissoziationskonstante nach Fuoss und Kraus für Tetraäthylammoniumjodid. Alle Werte bei 25,00 ± 0,01° C.

Bemerkenswerterweise ergibt sich ein innerhalb der Meßgenauigkeit linearer Zusammenhang zwischen den Dissoziationskonstanten K_a

[16] R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 476, 2390.

[17] Wir haben der Berechnung nach Fuoss und Kraus den Vorzug gegeben; die Methode von T. Shedlovsky (J. Franklin Inst. **225** (1938) 730) liefert durchweg kleinere Werte für K_a. Über einen kritischen Vergleich der beiden Berechnungsmethoden wollen wir später berichten.

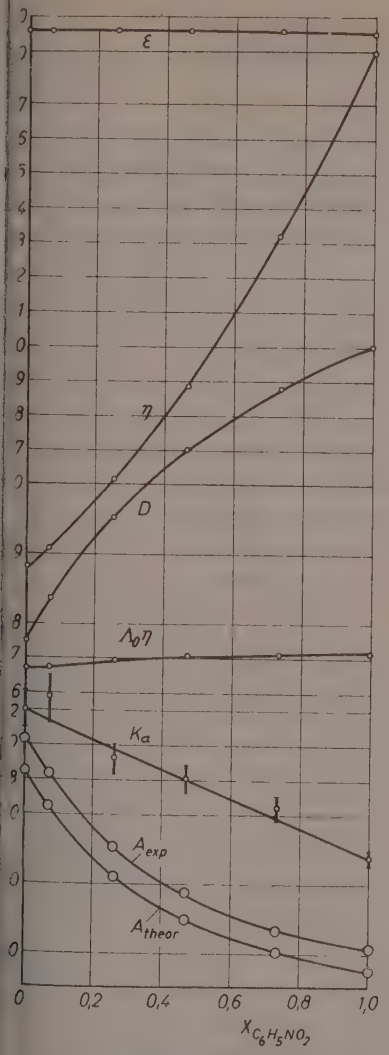


Abb. 2. Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril-Nitrobenzol-Mischungen.

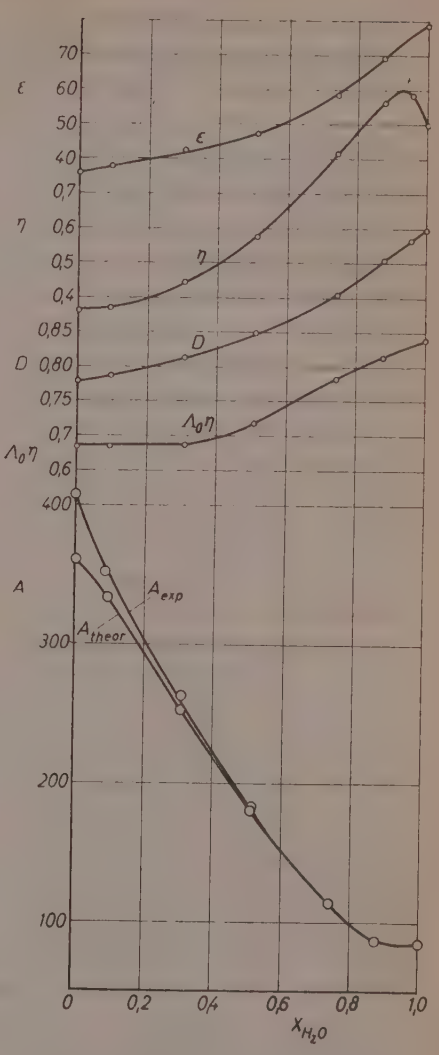


Abb. 3. Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril-Wasser-Mischungen.

Beide Abbildungen sind im gleichen Maßstab gezeichnet, um die Unterschiede in den beiden Systemen klar hervortreten zu lassen. Lediglich für die A-Werte wurde in Abb. 2 die Ordinate um die Hälfte verkürzt.

und dem Molenbruch des Lösungsmittels, so daß man die Konstanten in der Mischung nach der Mischungsregel berechnen kann

$$K_a^M = K_a^N \cdot x_N + K_a^A \cdot x_A.$$

Hierin bedeuten K_a^M, K_a^N und K_a^A die Konstanten in der Mischung, in Nitrobenzol und in Acetonitril, die x die entsprechenden Molenbrüche. Die Zunahme von K_a mit steigendem Molenbruch des Acetonitrils ist stärker, als man auf Grund der geringen Zunahme der Dielektrizitätskonstanten erwarten sollte. Dies läßt sich nach Lange[18] durch die plausible Annahme deuten, daß die nach außen paraffinähnlichen $N(C_2H_5)_4^+$-Ionen eine stärkere Dispersionswechselwirkung gegenüber den CH_3CN-Molekülen als gegenüber Nitrobenzolmolekülen besitzen. Die festere Solvatation stabilisiert deshalb diese Ionen in den acetonitrilreichen Mischungen, in Nitrobenzol dagegen tritt in stärkerem Maße Assoziation zu Ionendipolen auf. Wenn diese Annahme richtig ist, sollte das Waldensche Produkt, das ja umgekehrt proportional den effektiven Ionenradien ist, mit zunehmendem Molenbruch des Acetonitrils abnehmen. Wie Abb. 2 zeigt, ist das tatsächlich der Fall. Das Produkt $\Lambda_0\eta$ fällt erst sehr langsam und dann rascher auf den Wert in reinem Acetonitril ab. .

Wie Abb. 1, oberste Kurve, zeigt, liegen die Meßpunkte in Acetonitril bei sehr kleinen Konzentrationen auf der Grenzgeraden mit der theoretischen Neigung und dem Λ_0-Wert nach Fuoss und Kraus. Die Meßgenauigkeit bezüglich der Neigung ist aber wegen der wenigen Punkte in diesem Gebiet so gering, daß man darin keinen Beweis für ein Einbiegen in die theoretische Grenzgerade sehen darf, wenn auch die Meßpunkte einer solchen Annahme durchaus nicht widersprechen, zumal sie in dem Konzentrationsgebiet liegen, in dem man nach der Abschätzung von Ebert[19] für ein Salz $A_{exp} = A_{theor}$ finden sollte. Jedenfalls ist es gut, sich daran zu erinnern, daß die mit A_{exp} beschriebenen Grenzgeraden, wenn $A_{exp} > A_{theor}$ ist, in Wirklichkeit Wendetangenten sind, und daß die Angabe von A_{exp} in diesen Fällen mit einer gewissen Willkür behaftet ist. In den Tab. 3 und 4 sind die Werte angegeben, die man erhält, wenn man durch die Meßpunkte soweit wie möglich eine Gerade legt.

In Abb. 1 sind die Meßergebnisse an Tetraäthylammoniumjodid im System Acetonitril-Wasser dargestellt. Abb. 3 und Tab. 4 zeigen die daraus abgeleiteten Zahlenwerte sowie die Eigenschaften der Mischungen.

Während in den acetonitrilreichen Mischungen die experimentelle Grenzneigung stets größer ist als die theoretische, werden von einem Wassermolenbruch von etwa $x_{H_2O} \geqq 0{,}5$ ($\varepsilon \approx 45$) an die Grenzneigungen

[18] J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A **187** (1940) 27.

[19] L. Ebert, Handb. Exp. Physik **12** (1932) I.

Tabelle 4. Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril-Wasser-Mischungen.

x_{H_2O}	D_4^{25}	η	ε	$10^7 \varkappa_0$	Λ_0^{FK}	Λ_{th}	Λ_{exp}	K_a	$\Lambda_0 \eta$
0,0000	0,77677	0,356	36,1	0,04	187,0	359	408	0,12	0,666
0,09377	0,78555	0,370	37,7	20,5	180,7*	332	353	0,23	0,668
0,3058	0,81214	0,441	42,1	1,41	152,4	254	262	—	0,672
0,5104	0,84718	0,574	48,0	1,67	127,9	180	178	∞	0,735
0,7419	0,90476	0,812	58,8	12,0	106,4	114	113	∞	0,864
0,8758	0,95151	0,959	69,1	2,57	96,6	86	86	—	0,927
0,9528	0,98090	0,982	75,5	—	—	—	—	—	—
1,0000	0,99707	0,894	78,5	2,70	$108,9_5$	85	85	1,0	0,974

* $\Lambda_0^{exp} = 181{,}0$. Bei höheren Molenbrüchen ist stets $\Lambda_0^{exp} = \Lambda_0^{FK}$, weil $A_{theor} = A_{exp}$ ist.

identisch entsprechend praktisch vollständiger Dissoziation. Die Berechnung nach Fuoss und Kraus liefert für $x_{H_2O} = 0{,}51$ tatsächlich den Wert $K_a = \infty$; in reinem Wasser ergibt diese Berechnungsmethode dagegen einen deutlich kleineren Wert[20], $K_a = 1$, obwohl im Grenzgebiet $c < 20 \cdot 10^{-4}$ Mol/l[19] theoretische und experimentelle Neigung ausgezeichnet miteinander übereinstimmen. Ob man hierin tatsächlich einen Rückgang der Dissoziationskonstante sehen darf, ist fraglich. Es erscheint allerdings — wie oben erwähnt — verständlich, daß die CH_3CN-Solvate die Ionen in den Mischungen stabilisieren (beachtenswert ist der lange Bereich in den Mischungen, in denen $A_{exp} = A_{theor}$ ist), während sie in reinem Wasser als nackte Ionen bei höheren Konzentrationen merklich zu Dipolen assoziieren. Der Gang des Walden-Produktes (Abb. 3) weist ebenfalls in diese Richtung, doch kann man bei so komplizierten Flüssigkeiten wie Mischungen mit Wasser daraus wohl keine allzu sicheren Schlüsse ziehen. Qualitativ damit übereinstimmen würde auch der Befund von Lange[18], daß Tetraäthylammoniumjodid in Wasser bei 0° C bei Konzentrationen von $c = 0{,}01$ zu 1% assoziiert ist, was sich durch eine Konstante $K_a \approx 1$ beschreiben läßt. — Es liegt demnach in diesem Mischsystem ein Grenzfall vor zwischen dem „normalen" System NAe_4J in Acetonitril-Nitrobenzol und den Systemen, die ganz eindeutig ein Maximum der Dissoziationskonstanten bei mittleren Molenbrüchen erkennen lassen wie Tetrabutylammoniumbromid in Methanol-Nitrobenzol-Mischungen[5] und anderen Beispielen[1–8].

[20] Selbst bei der hohen erreichten Meßgenauigkeit sind, wie man leicht nachrechnet, Konstanten von 1 bzw. ∞ kaum voneinander zu unterscheiden.

Tabelle 5. Vergleich der Leitfähigkeitsdaten der Tetraäthylammoniumhalogenide in Wasser bei 25° C.

	$10^7 \varkappa_0$	Λ_0	$\Lambda_{theor} = \Lambda_{exp}$	$10^4 c_{Grenz}$	Λ_0	Λ_{exp}	$10^4 c_{Grenz}$
Chlorid	6,57	108,9$_5$	85	20	109,1	92	45
Bromid	2,17	110,5	85		110,7	97	
Jodid	2,69	108,9$_5$	85		109,0	89	

Um zu entscheiden, ob das Jodid eventuell eine Sonderstellung unter den Tetraäthylammoniumhalogeniden einnimmt, wurde außerdem das Chlorid und das Bromid in Wasser untersucht. Es ergab sich in allen drei Fällen gleiches Verhalten. Die Ergebnisse zeigt Tab. 5[21]. Auch hier läßt sich durch eine größere Anzahl von Meßpunkten eine Gerade mit $\Lambda_{exp} > \Lambda_{theor}$ legen, man erhält dann natürlich auch etwas andere Λ_0-Werte; sie sind in der rechten Hälfte der Tab. 5 zum Vergleich aufgeführt. Jedenfalls zeigen die Meßpunkte eindeutig — was im Falle des Acetonitrils nicht zu entscheiden war — ein Einbiegen in die Grenzgerade mit der theoretischen Neigung. Extrapolation mit dieser Grenzgeraden liefert ebenso wie die Berechnung nach Fuoss und Kraus $\Lambda_0 = 108{,}9$ für das Jodid. Im Maßstab der Abb. 1 (unterste Kurve) sind diese Feinheiten natürlich kaum zu erkennen.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen unseren aufrichtigen Dank.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen.

Berichtigung zu der Arbeit „Über Leitfähigkeitsmessungen an Pikrinsäure und Chlorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Mischungen" von G. Kortüm und H. Wilski, Z. physik. Chem. Neue Folge **2**, 256 (1954).

Auf S. 263 müssen die Zusätze „(nach Fuoss und Kraus)" gestrichen werden. Die angegebenen Λ_0-Werte sind vielmehr nach dem Additivitätsgesetz von Kohlrausch aus den Meßdaten von Bezman, Conell und Kortüm berechnet worden. Vgl. hierzu loc. cit., S. 269.

G. Kortüm und H. Wilski.

[21] Berechnet man aus den Λ_0-Werten mit Hilfe der Beweglichkeiten für das Cl'-, Br'- und J'-Ion nach B. B. Owen und H. Zeldes, J. chem. Physics **18** (1950) 1083 die Beweglichkeit des Tetraäthylammoniumions, so erhält man $32{,}6_0$, $32{,}3_6$ und $32{,}0_1$. Der erste Wert stimmt ausgezeichnet mit dem von H. M. Daggett, E. J. Bair und C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 799, $32{,}6_6$ überein; die Diskrepanz bei den beiden letzten Werten ist möglicherweise auf einen geringen Wassergehalt der untersuchten Salze zurückzuführen. Für die Neigung der Grenzgeraden spielt das keine Rolle.

Tabelle 6. Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril-Nitrobenzol-Mischungen bei 25° C (geordnet nach Molenbrüchen an Nitrobenzol).

$10^4\,c$	Λ_c	$10^4\,c$	Λ_c	$10^4\,c$	Λ_c
0,0000 $C_6H_5NO_2$		3,293	154,2	30,55	69,26
0,7481	183,9	7,525	151,0	47,91	66,95
0,8286	183,7	9,978	149,5	53,12	66,33
1,038	183,4	12,04	148,4	64,05	65,17
1,695	182,1	17,22	146,0	73,42	64,28
1,729	182,0	17,50	146,0		
2,784	180,7	26,89	142,4	0,7315 $C_6H_5NO_2$	
3,100	180,4	38,74	139,0	1,683	52,20
3,137	180,2	54,70	135,0	4,002	51,33
4,329	179,1	77,63	130,9	7,393	50,38
4,724	178,5	90,35	129,3	11,27	49,52
5,449	177,9	94,09	128,4	16,53	48,58
6,071	177,6	103,5	127,5	23,40	47,59
7,713	176,0	128,6	124,3	29,98	46,76
7,737	176,3	147,8	121,9	36,07	46,07
8,297	175,9	176,3	119,3	40,06	45,70
9,184	175,0	0,2573 $C_6H_5NO_2$		46,93	45,06
12,16	173,4	3,451	108,0	55,03	44,36
12,21	173,1	4,208	107,6	1,0000 $C_6H_5NO_2$	
12,64	172,8	5,908	106,5	1,585	36,62
14,86	171,8	8,547	105,3	4,442	35,77
17,83	170,1	10,22	104,6	7,123	35,17
18,09	170,4	10,48	104,5	8,588	34,84
19,08	169,5	14,06	103,2	9,773	34,72
25,19	167,2	18,45	101,9	12,13	34,36
30,69	164,7	21,25	101,1	14,14	34,06
45,97	160,6	31,97	98,61	14,28	34,00
58,90	157,4	49,12	95,47	18,08	33,56
67,22	156,1	69,45	92,58	20,87	33,21
82,65	152,7	96,13	89,55	25,85	32,56
102,4	149,4	0,4688 $C_6H_5NO_2$		30,81	32,10
111,1	148,8	1,087	77,48	31,87	31,95
152,4	143,6	2,096	76,76	36,93	31,59
205,1	138,4	3,587	75,94	38,39	31,43
268,4	133,7	7,124	74,52	43,34	31,07
309,4	130,5	7,814	74,20	45,66	30,88
0,07175 $C_6H_5NO_2$		11,96	73,04	55,10	30,27
1,259	156,7	17,43	71,70	63,86	29,75
3,252	154,4	18,00	71,57	74,09	29,20

Tabelle 7. Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril-Wasser-Mischungen bei 25° C (geordnet nach Molenbrüchen an Wasser).

$10^4\,c$	Λ_c	$10^4\,c$	Λ_c	$10^4\,c$	Λ_c
0,09377 H_2O		46,89	134,9	16,45	101,8
3,868	174,1	61,64	132,6	25,31	100,7
9,550	169,8	0,5104 H_2O		35,58	99,64
14,48	167,3			47,69	98,60
23,10	163,7	4,767	124,1	62,55	97,49
34,18	160,2	7,949	122,9		
47,32	156,8	13,70	121,2	0,8758 H_2O	
61,33	153,8	22,44	119,4		
0,3058 H_2O		33,50	117,6	2,789	95,01
		47,78	115,7	5,740	94,58
3,362	147,6	62,38	114,1	11,60	93,59
7,709	145,7	0,7419 H_2O		20,02	92,62
11,61	143,4			29,96	91,69
21,05	140,3	4,250	104,1	44,74	90,53
31,88	137,8	9,248	103,0	61,79	89,46

Tabelle 8. Leitfähigkeit der Tetraäthylammoniumhalogenide in Wasser bei 25° C.

$10^4\,c$	Λ_c	$10^4\,c$	Λ_c	$10^4\,c$	Λ_c
Chlorid		Bromid		Jodid	
6,919	106,7	(1,057	109,5)	6,970	106,7
11,76	106,0	5,655	108,3	8,492	106,4
12,09	105,8	6,093	108,4	14,83	105,7
17,33	105,4	9,393	107,7	16,64	105,4
21,96	104,9	9,908	107,7	21,71	104,9
26,94	104,4	15,58	106,9	27,52	104,3
28,28	104,2	15,60	106,9	31,00	104,1
34,74	103,8	25,01	105,9	39,65	103,3
39,61	103,3	25,87	105,9	52,68	102,4
44,79	103,0	38,43	104,7	63,77	101,7

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 297—334 (1955).

Lichtabsorption und Konstitution von Komplexionen.

6. Mitteilung: Über die Änderungen des Termsystems des Ni^{++}-Ions beim Einbau in tetraedrische und tetragonale Komplexe.

Von

HERMANN HARTMANN und HORST FISCHER-WASELS.

Mit 6 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 22. 3. 1955.)

Mit Hilfe gruppentheoretischer und störungstheoretischer Methoden werden die Veränderungen des Termsystems des Ni^{++}-Ions ermittelt, die eintreten, wenn dieses Ion in tetraedrische und tetragonale Komplexe (mit Ionen oder Dipolen als Liganden) eingebaut wird. Es wird gezeigt, daß man die optischen Eigenschaften der Nickelkomplexe und das magnetische anormale Verhalten der tetragonalen Komplexe im Rahmen des elektrostatischen Modells verstehen kann.

In einer Reihe von Arbeiten hat der eine von uns zusammen mit Mitarbeitern zeigen können, daß man die Absorptionsspektren von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle weitgehend verstehen kann, wenn man von der elektrostatischen Theorie der Komplexverbindungen ausgeht und mit den Hilfsmitteln der Darstellungstheorie der Symmetriegruppen und der Störungstheorie die Änderungen im Termsystem der jeweiligen Zentralionen untersucht, die durch die elektrostatischen Felder der Liganden hervorgerufen werden[1]. Bisher wurden in der Reihe dieser Untersuchungen vorwiegend magnetisch normale Verbindungen untersucht. Da nun schon vor langer Zeit VAN VLECK die Vermutung geäußert hat, daß man auch den Wechsel des magnetischen Verhaltens der Zentralionen beim Einbau in die Komplexe auf elektrostatischer Basis verstehen könne, schien es uns interessant zu sein, die Termverschiebungen und Aufspaltungen des Ni^{++}-Ions zu untersuchen, wenn dieses Ion in Kom-

[1] Letzte zusammenfassende Darstellung bei H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. angew. Chem. **66** (1954) 768; F. E. ILSE und H. HARTMANN, Z. physik. Chem. **179** (1951) 239; H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. physik. Chem. **197** (1951) 116; H. HARTMANN und F. E. ILSE, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 751; H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 754.

plexe eingebaut wird. Im folgenden werden die beiden Fälle untersucht, daß das Komplexfeld von vier gleichen tetraedrisch bzw. tetragonal angeordneten Liganden erzeugt wird. Die Terme des freien Ni^{++}-Ions sind zum Teil aus der Analyse der Emissionsspektren des Nickels bekannt[2].

I. Quantenmechanische Rechnungen.

a) Aufstellung der Atomeigenfunktionen nullter Näherung des Ni^{++}-Ions.

Wir bezeichnen mit $\Psi(SLM_SM_L)$ diejenige Eigenfunktion des Elektronensystem des freien Ions, die zu den Werten S, L, M_S und M_L

Tabelle 1.

M_L/M_s	$+1$	0	-1
4		^1G $\Psi(0404)$	
3	^3F $\Psi(1313)$	^1G $\Psi(0403)$ ^3F $\Psi(1303)$	^3F $\Psi(13-13)$
2	^3F $\Psi(1312)$	^1G $\Psi(0402)$ ^3F $\Psi(1302)$ ^1D $\Psi(0202)$	^3F $\Psi(13-12)$
1	^3F $\Psi(1311)$ ^3P $\Psi(1111)$	^1G $\Psi(0401)$ ^3F $\Psi(1301)$ ^1D $\Psi(0201)$ ^3P $\Psi(1101)$	^3F $\Psi(13-11)$ ^3P $\Psi(11-11)$
0	^3F $\Psi(1310)$ ^3P $\Psi(1110)$	^1G $\Psi(0400)$ ^3F $\Psi(1300)$ ^1D $\Psi(0200)$ ^3P $\Psi(1100)$ ^1S $\Psi(0000)$	^3F $\Psi(13-10)$ ^3P $\Psi(11-10)$
-1	^3F $\Psi(131-1)$ ^3P $\Psi(111-1)$	^1G $\Psi(040-1)$ ^3F $\Psi(130-1)$ ^1D $\Psi(020-1)$ ^3P $\Psi(110-1)$	^3F $\Psi(13-1-1)$ ^3P $\Psi(11-1-1$
-2	^3F $\Psi(131-2)$	^1G $\Psi(040-2)$ ^3F $\Psi(130-2)$ ^1D $\Psi(020-2)$	^3F $\Psi(13-1-2)$
-3	^3F $\Psi(131-3)$	^1G $\Psi(040-3)$ ^3F $\Psi(130-3)$	^3F $\Psi(13-1-3)$
-4		^1G $\Psi(040-4)$	

[2] BACHER und GOUDSMIT, Atomic Energy States, McGraw-Hill, 1932.

des Spinbetrages S, des Bahndrehimpulsbetrages L, der Spinkomponente M_S und der Bahndrehimpulskomponente M_L gehört. Die Tab. 1 gibt einen Überblick über die uns interessierenden Eigenfunktionen, die zu den Komponenten derjenigen Terme gehören, die zu der Konfiguration d^8 gehören.

Für die Atomeigenfunktionen gelten folgende zwei Operatorbeziehungen:

$$L \cdot \Psi(S L M_S M_L) = \hbar \cdot \sqrt{(L + M_L)(L - M_L + 1)} \cdot \Psi(S L M_S M_L - 1)$$

$$\mathfrak{S} \cdot \Psi(S L M_S M_L) = \hbar \cdot \sqrt{(S + M_S)(S - M_S + 1)} \cdot \Psi(S L M_S - 1\, M_L).$$

Wenn wir in der Bezeichnungsweise von Condon und Shortley[3], die wir durchgehend anwenden, mit Φ Slater-Eigenfunktionen, die also die Gestalt von antimetrisierten Produkten haben, bezeichnen, ergibt die Anwendung der beiden Operatoren L und S die folgenden beiden Beziehungen:

$$\begin{aligned} & L \cdot \Phi(m_s^1 m_l^1 m_s^2 m_l^2 \ldots) \\ &= \hbar \cdot \{\sqrt{(l^1 + m_l^1)(l^1 - m_l^1 + 1)} \cdot \Phi(m_s^1 m_l^1 - 1\, m_s^2 m_l^2 \ldots) \\ &\quad + \sqrt{(l^2 + m_l^2)(l^2 - m^2 + 1)} \cdot \Phi(m_s^1 m_l^1 m_s^2 m_l^2 - 1 \ldots) + \ldots\} \\ & \mathfrak{S} \cdot \Phi(m_s^1 m_l^1 m_s^2 m_l^2 \ldots) \\ &= \hbar \cdot \{\sqrt{s^1 + m_s^1)(s^1 - m_s^1 + 1)} \cdot \Phi(m_s^1 - 1\, m_l^1 m_s^2 m_l^2 \ldots) \\ &\quad + \sqrt{s^2 + m_s^2)(s^2 - m_s^2 + 1)} \cdot \Phi(m_s^1 m_l^1 m_s^2 - 1\, m_l^2 \ldots) + \ldots\}. \end{aligned}$$

Die Anwendung der Operatorbeziehungen gestattet es nun, die Atomeigenfunktionen durch die Slater-Eigenfunktion auszudrücken. Da die Rechnung zwar umständlich, aber ohne prinzipielle Schwierigkeiten verläuft, geben wir die Resultate explizit nicht an.

b) Bildung von Eigenfunktionen, die zu irreduziblen Darstellungen bei tetragonaler und tetraedischer Symmetrie gehören.

Nachdem nun das System der Eigenfunktionen nullter Näherung vollständig vorliegt, könnte man jetzt schon mit der Störungsrechnung beginnen. Es ist aber bekanntlich praktischer, durch Linearkombination der in Tab. 1 zusammengefaßten Basis von Funktionen

[3] E. U. Condon und G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, S. 226f. Cambridge 1951.

eine neue Basis herzustellen, die in der Weise in Familien zerfällt, daß jede solche Familie zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des fraglichen Komplexions gehört. Wie die Basis linear zu kombinieren ist, läßt sich für den Fall von Einelektroneneigenfunktionen leicht angeben. Die entsprechenden Linearkombinationen finden sich in der Arbeit von BETHE[4]. Da die Mehrelektroneneigenfunktionen, die zu Termen mit gleicher Drehimpulsquantenzahl gehören, sich entsprechend linear kombinieren lassen, ist es verhältnismäßig einfach, für die interessierenden Fälle die Linearkombination der ursprünglichen Basis tatsächlich durchzuführen. Die Resultate sind in den Tab. 2 bis 9 zusammengestellt.

Tabelle 2. P-Term, Tetraederfeld[5].

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
P_δ	Γ_4	$(1\delta)_1 = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos\vartheta$	$\Psi(1110)$
		$(1\delta)_2 = \sqrt{\frac{6}{4}} \sin\vartheta \cos\varphi \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(111-1) - \Psi(1111)\}$
		$(1\delta)_3 = \sqrt{\frac{6}{4}} \sin\vartheta \sin\varphi \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(111-1) - \Psi(1111)\}$

Tabelle 3. Aufspaltung des P-Terms, Tetragonalfeld.

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
P_β	Γ_2	$(1\beta) = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos\vartheta$	$\Psi(1110)$
P_ε	Γ_5	$(1\varepsilon)_1 = \sqrt{\frac{6}{4}} \sin\vartheta \cos\varphi \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(111-1) - \Psi(1111)$
		$(1\varepsilon)_2 = \sqrt{\frac{6}{4}} \sin\vartheta \sin\varphi \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$	$i\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(111-1) - \Psi(1111)\}$

[4] H. BETHE, Ann. Physik (5) **3** (1929) 133.

[5] Der P-Term spaltet bekanntlich im Tetraederfeld nicht auf.

Tabelle 4. Aufspaltung des D-Terms, Tetraederfeld.

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
D_γ	Γ_3	$(2\gamma)_1 = \sqrt{\frac{5}{2}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}\right)$	$\Psi(0200)$
		$(2\gamma)_2 = \sqrt{\frac{15}{8}}\sin^2\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0202) + \Psi(020{-}2)\}$
D_ε	Γ_5	$(2\varepsilon)_1 = \sqrt{\frac{15}{8}}\sin^2\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0202) - \Psi(020{-}2)\}$
		$(2\varepsilon)_2 = \sqrt{\frac{15}{2}}\sin\vartheta\cos\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(020{-}1) - \Psi(0201)\}$
		$(2\varepsilon)_3 = \sqrt{\frac{15}{2}}\sin\vartheta\cos\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(020{-}1) - \Psi(0201)\}$

Tabelle 5. Aufspaltung des D-Terms, Tetragonalfeld.

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
D_α	Γ_1	$(2\alpha) = \sqrt{\frac{5}{2}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}\right)$	$\Psi(0200)$
D_γ	Γ_3	$(2\gamma) = \sqrt{\frac{15}{8}}\sin^2\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0202) + \Psi(020{-}2)\}$
D_δ	Γ_4	$(2\delta) = \sqrt{\frac{15}{8}}\sin^2\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0202) - \Psi(020{-}2)\}$
D_ε	Γ_5	$(2\varepsilon)_1 = \sqrt{\frac{15}{2}}\sin\vartheta\cos\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(020{-}1) - \Psi(0201)\}$
		$(2\varepsilon)_2 = \sqrt{\frac{15}{2}}\sin\vartheta\cos\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(020{-}1) - \Psi(0201)\}$

Tabelle 6. Aufspaltung des F-Terms, Tetraederfeld.

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
F_β	Γ_2	$(3\beta) = \sqrt{\frac{21\bar{0}}{16}} \cos\vartheta \sin^2\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(1312) - \Psi(131\bar{2})\}$
F_δ	Γ_4	$(3\delta)_1 = \sqrt{\frac{7}{2}}\left(\frac{5}{2}\cos^3\vartheta - \frac{3}{2}\cos\vartheta\right)$	$\Psi(1310)$
		$(3\delta)_2 = \sqrt{2}\cdot\sqrt{\frac{5}{8}}\cdot\sqrt{\frac{7\bar{0}}{64}} \sin^3\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{3i\varphi} + e^{-3i\varphi})$	$\sqrt{\frac{5}{16}}\{\Psi(131\bar{3}) - \Psi(1313)\}$
		$-\sqrt{2}\sqrt{\frac{3}{8}}\sqrt{\frac{21}{2}}\left(\frac{5}{4}\cos^2\vartheta - \frac{1}{4}\right)\sin\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$	$+\sqrt{\frac{3}{16}}\{\Psi(1311) - \Psi(131\bar{1})\}$
		$(3\delta)_3 = \sqrt{2}\sqrt{\frac{5}{8}}\sqrt{\frac{7\bar{0}}{64}} \sin^3\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{3i\varphi} - e^{-3i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}\{-\Psi(131\bar{3}) - \Psi(1313)\}$
		$+\sqrt{2}\sqrt{\frac{3}{8}}\sqrt{\frac{21}{2}}\left(\frac{5}{4}\cos^2\vartheta - \frac{1}{4}\right)\sin\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{i\varphi})$	$+\frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}\{-\Psi(1311) - \Psi(131\bar{1})\}$
F_ε	Γ_5	$(3\varepsilon)_1 = \sqrt{\frac{21\bar{0}}{16}} \cos\vartheta \sin^2\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(1312) + \Psi(131\bar{2})\}$
		$(3\varepsilon)_2 = \sqrt{2}\sqrt{\frac{3}{8}}\sqrt{\frac{7\bar{0}}{64}} \sin^3\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{3i\varphi} + e^{-3i\varphi})$	$\sqrt{\frac{3}{16}}\{\Psi(131\bar{3}) - \Psi(1313)\}$

Tabelle 6. (Fortsetzung)

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
		$+\sqrt{2}\sqrt{\frac{5}{8}}\sqrt{\frac{21}{2}}$ $\left(\frac{5}{4}\cos^2\vartheta - \frac{1}{4}\right)\sin\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$	$-\sqrt{\frac{5}{16}}\{\Psi(1311) - \Psi(131\text{—}1)\}$
	$(3\varepsilon)_3$	$= \sqrt{2}\sqrt{\frac{3}{8}}\sqrt{\frac{70}{64}} \sin^3\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{3i\varphi} - e^{-3i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}\{-\Psi(131\text{—}3) - \Psi(1313)\}$
		$-\sqrt{2}\sqrt{\frac{5}{8}}\sqrt{\frac{21}{2}}$ $\left(\frac{5}{4}\cos^2\vartheta - \frac{1}{4}\right)$ $\sin\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{i\varphi})$	$-\frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}\{-\Psi(1311) - \Psi(131\text{—}1)\}$

Tabelle 7. Aufspaltung des F-Terms, Tetragonalfeld.

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
F_β	Γ_2	$(3\beta) = \sqrt{\frac{7}{2}}\left(\frac{5}{2}\cos^3\vartheta - \frac{3}{2}\cos\vartheta\right)$	$\Psi(1310)$
F_δ	Γ_4	$(3\delta) = \sqrt{2}\sqrt{\frac{105}{16}}\cos\vartheta\sin^2\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(1312) + \Psi(131\text{—}2)\}$
F_γ	Γ_3	$(3\gamma) = \sqrt{2}\sqrt{\frac{105}{16}}\cos\vartheta\sin^2\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(1312) - \Psi(131\text{—}2)\}$
F_ε	Γ_5	$(3\varepsilon)_1 = \sqrt{2}\sqrt{\frac{21}{2}}\left(\frac{5}{4}\cos^2\vartheta - \frac{1}{4}\right)$ $\sin\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(1311) + \Psi(131\text{—}1)\}$
		$(3\varepsilon)_2 = \sqrt{2}\sqrt{\frac{21}{2}}\left(\frac{5}{4}\cos^2\vartheta - \frac{1}{4}\right)$ $\sin\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(1311) - \Psi(131\text{—}1)\}$

Tabelle 7. (Fortsetzung)

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
		$(3\varepsilon)_3 = \sqrt{2}\sqrt{\frac{35}{32}}\sin^3\vartheta \cdot \frac{1}{2}(e^{3i\varphi} + e^{-3i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(1313) + \Psi(131-3)\}$
		$(3\varepsilon)_4 = \sqrt{2}\sqrt{\frac{35}{32}}\sin^3\vartheta \cdot \frac{1}{2i}(e^{3i\varphi} - e^{-3i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(1313) - \Psi(131-3)\}$

Tabelle 8. Aufspaltung des G-Terms, Tetraederfeld.

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
G_α	Γ_1	$(4\alpha) = \sqrt{\frac{7}{12}}\cdot P_4^0 + \sqrt{2}\cdot\sqrt{\frac{5}{12}} \cdot P_4^4 \cdot \frac{1}{2}(e^{4i\varphi} + e^{-4i\varphi})$	$\sqrt{\frac{7}{12}}\Psi(0400) + \sqrt{\frac{5}{24}}\{\Psi(0404) + \Psi(040-4)\}$
G_γ	Γ_3	$(4\gamma)_1 = \sqrt{2}\cdot P_4^2\cdot\frac{1}{2}(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0402) + \Psi(040-2)\}$
		$(4\gamma)_2 = \sqrt{\frac{5}{12}}\cdot P_4^0 - \sqrt{2}\cdot\sqrt{\frac{7}{12}} \cdot P_4^4 \cdot \frac{1}{2}(e^{4i\varphi} + e^{-4i\varphi})$	$\sqrt{\frac{5}{12}}\Psi(0400) - \sqrt{\frac{7}{24}}\{\Psi(0404) + \Psi(040-4)\}$
G_δ	Γ_4	$(4\delta)_1 = \sqrt{2}\cdot P_4^4\cdot\frac{1}{2i}(e^{4i\varphi} - e^{4i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0404) - \Psi(040-4)\}$
		$(4\delta)_2 = \sqrt{2}\sqrt{\frac{7}{8}}\cdot P_4^1 \cdot \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$	$\sqrt{\frac{7}{16}}\{-\Psi(0401) + \Psi(040-1)\}$
		$-\sqrt{2}\cdot\sqrt{\frac{1}{8}}\cdot P_4^3 \cdot \frac{1}{2}(e^{3i\varphi} + e^{-3i\varphi})$	$-\sqrt{\frac{1}{16}}\{-\Psi(0403) + \Psi(040-3)\}$
		$(4\delta)_3 = \sqrt{2}\cdot\sqrt{\frac{7}{8}}\cdot P_4^1 \cdot \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{7}{16}}\{-\Psi(0401) - \Psi(040-1)\}$

Tabelle 8. (Fortsetzung)

Term	Darst.	Einelektroneneigenfunktion nach BETHE	Mehrelektroneneigenfunktion
		$+\sqrt{2}\cdot\sqrt{\frac{1}{8}}\cdot P_4^3 \cdot\frac{1}{2i}(e^{3i\varphi}-e^{-3i\varphi})$	$+\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{16}}\{-\Psi(0403) -\Psi(040-3)\}$
G_e	Γ_5	$(4\varepsilon)_1=\sqrt{2}\cdot P_4^2\cdot\frac{1}{2i}(e^{2i\varphi}-e^{-2i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0402) -\Psi(040-2)\}$
		$(4\varepsilon)_2=\sqrt{2}\sqrt{\frac{1}{8}}\cdot P_4^1 \cdot\frac{1}{2}(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{16}}\{-\Psi(0401) +\Psi(040-1)\}$
		$+\sqrt{2}\cdot\sqrt{\frac{7}{8}}\cdot P_4^3 \cdot\frac{1}{2}(e^{3i\varphi}+e^{-3i\varphi})$	$+\sqrt{\frac{7}{16}}\{-\Psi(0403) +\Psi(040-3)\}$
		$(4\varepsilon)_3=\sqrt{2}\cdot\sqrt{\frac{1}{8}}\cdot P_4^1 \cdot\frac{1}{2i}(e^{i\varphi}-e^{-i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{16}}\{-\Psi(0401) -\Psi(040-1)\}$
		$-\sqrt{2}\cdot\sqrt{\frac{7}{8}}\cdot P_4^3 \cdot\frac{1}{2i}(e^{3i\varphi}-e^{-3i\varphi})$	$-\frac{1}{i}\sqrt{\frac{7}{16}}\{-\Psi(0403) -\Psi(040-3)\}$

Tabelle 9. Aufspaltung des G-Terms, Tetragonalfeld.

G_α	Γ_1	$(4\alpha)_1=P_4^0$	$\Psi(0400)$
		$(4\alpha)_2=\sqrt{2}\cdot P_4^4\cdot\frac{1}{2}(e^{4i\varphi}+e^{-4i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0404)+\Psi(040-4)\}$
G_β	Γ_2	$(4\beta)=\sqrt{2}\cdot P_4^4\cdot\frac{1}{2i}(e^{4i\varphi}-e^{-4i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0404)-\Psi(040-4)\}$
G_γ	Γ_3	$(4\gamma)=\sqrt{2}\cdot P_4^2\cdot\frac{1}{2}(e^{2i\varphi}-e^{-2i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0402)+\Psi(040-2)\}$
G_δ	Γ_4	$(4\delta)=\sqrt{2}\cdot P_4^2\cdot\frac{1}{2i}(e^{2i\varphi}-e^{-2i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{\Psi(0402)-\Psi(040-2)\}$
G_e	Γ_5	$(4\varepsilon)_1=\sqrt{2}\cdot P_4^1\cdot\frac{1}{2}(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(0401)+\Psi(040-1)\}$
		$(4\varepsilon)_2=\sqrt{2}\cdot P_4^1\cdot\frac{1}{2i}(e^{i\varphi}-e^{-i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(0401)-\Psi(040-1)\}$
		$(4\varepsilon)_3=\sqrt{2}\cdot P_4^3\cdot\frac{1}{2}(e^{3i\varphi}+e^{-3i\varphi})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(0403)+\Psi(040-3)\}$
		$(4\varepsilon)_4=\sqrt{2}\cdot P_4^3\cdot\frac{1}{2i}(e^{3i\varphi}-e^{-3i\varphi})$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\{-\Psi(0403)-\Psi(040-3)\}$

c) Störungsrechnung.

1. Die Terme des freien Ni^{++}-Ions.

Bei der Anwendung der SLATERschen Methode zur Berechnung von Atomtermen auf das d^8-Problem ergeben sich folgende Resultate für die Termabstände:

$$\begin{aligned}
{}^3P - {}^1D &= {}^{10}/_{49}\, F^2 - {}^{120}/_{441}\, F^4 \\
{}^1D - {}^3F &= {}^{5}/_{49}\, F^2 + {}^{45}/_{441}\, F^4 \\
{}^3F - {}^1G &= -{}^{12}/_{49}\, F^2 - {}^{10}/_{441}\, F^4 \\
{}^3P - {}^3F &= {}^{15}/_{49}\, F^2 - {}^{75}/_{441}\, F^4 \\
{}^3P - {}^1G &= {}^{3}/_{49}\, F^2 - {}^{85}/_{441}\, F^4 \\
{}^1D - {}^1G &= -{}^{7}/_{49}\, F^2 + {}^{35}/_{441}\, F^4.
\end{aligned}$$

Die F bedeuten die konventionellen SLATERschen Integrale[6]. Der Abstand der beiden Tripletterme ist experimentell bekannt zu:

$$^3P - {}^3F = 16\,400\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Da die Differenz der beiden Tripletterme aber durch zwei Integrale, nämlich F^2 und F^4 ausgedrückt wird, ist die Berechnung der übrigen Termabstände aus diesem experimentellen Datum nicht unmittelbar möglich. Wir rechnen deshalb die SLATERschen Integrale F^0, F^2 und F^4 mit einem Radialanteil für die Einelektroneneigenfunktionen mit folgender Gestalt aus:

$$R = \sqrt{\frac{8}{45}} \cdot f^7 \cdot r^2 \cdot e^{-fr}.$$

Dabei ergibt sich dann:

$$\begin{aligned}
F^0 &= \int R^2(1)\, R^2(2)\, \frac{r_<^0}{r_>^1}\, d\tau_1 d\tau_2 = 0{,}257\, f \\
F^2 &= \int R^2(1)\, R^2(2)\, \frac{r_<^2}{r_>^3}\, d\tau_1 d\tau_2 = 0{,}1363\, f \\
F^4 &= \int R^2(1)\, R^2(2)\, \frac{r_<^4}{r_>^5}\, d\tau_1 d\tau_2 = 0{,}087\, f.
\end{aligned}$$

Durch Einsetzen in die obigen Gleichungen erhalten wir:

$$\begin{aligned}
{}^3P - {}^1D &= 0{,}0046\, f \\
{}^1D - {}^3F &= 0{,}0223\, f \\
{}^1G - {}^3F &= 0{,}0353\, f \\
{}^3P - {}^3F &= 0{,}0269\, f \\
{}^1G - {}^3P &= 0{,}0084\, f \\
{}^1G - {}^1D &= 0{,}0130\, f.
\end{aligned}$$

[6] E. U. CONDON and G. H. SHORTLEY, The Theory of Anatomic Spectra, S. 174f.

Nun sind wir in der Lage, in der Näherung der SLATERschen Theorie die Lage aller Terme, die aus der Konfiguration d^8 hervorgehen, anzugeben:

$$\begin{aligned}
^1D - {}^3F &= 13600 \text{ cm}^{-1} = 0{,}062 \text{ AEE}^7 \\
^3P - {}^1D &= 2805 \text{ cm}^{-1} = 0{,}013 \text{ AEE} \\
^1G - {}^3P &= 5123 \text{ cm}^{-1} = 0{,}023 \text{ AEE} \\
^1G - {}^3F &= 21530 \text{ cm}^{-1} = 0{,}098 \text{ AEE} \\
^1G - {}^1D &= 7930 \text{ cm}^{-1} = 0{,}036 \text{ AEE} \\
^3P - {}^3F &= 16400 \text{ cm}^{-1} = 0{,}075 \text{ AEE}.
\end{aligned}$$

2. Berechnung der Termaufspaltung des freien Ni^{++}-Ions bei Einschaltung des Ligandenfeldes mit Hilfe der Störungsrechnung.

Um die Termaufspaltung quantitativ zu berechnen, wenden wir die Störungsrechnung an. Die Störung besteht aus der Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralion-Elektronen, der Störoperator somit aus einer Summe, von der jedes Glied nur von den Koordinaten eines Elektrons abhängt.

Nach CONDON-SHORTLEY gilt für die Berechnung der Matrix-Elemente

$$(A\,|F|\,B) \quad \text{mit} \quad F = \sum_{i=1}^{N} f(i),$$

daß:

a) $(A \mid F \mid B)$ verschwindet, wenn B sich von A um mehr als einen einzelnen Quantenzahlensatz unterscheidet;

b) $(A \mid F \mid B) = \pm (a^K \mid f \mid b^K)$ ist, wenn alle Sätze von A mit denen von B übereinstimmen bis auf $a^K \neq b^K$. Das Vorzeichen ist + oder —, je nachdem, ob eine gerade oder ungerade Zahl von Paarvertauschungen nötig ist, um die zwei verschiedenen Elemente an den gleichen Platz zu bringen;

c) für $A = B (A \mid F \mid A) = \sum_{i=1}^{N} (a^i \mid f \mid b^i)$ ist.

Wir haben somit die Matrixelemente von F im N (= 8) Elektronenproblem auf solche von f im Einelektronenproblem zurückgeführt. Mit dieser Formel sind nun die Säkulardeterminanten zu berechnen, wobei wir zur Abkürzung einführen

$$(An \mid F \mid Am) = Anm,$$

also z. B.:

$$(2\mathfrak{S}_1 \mid F \mid 2\mathfrak{S}_2) = 2\mathfrak{S}_{12}.$$

[7] AEE = Atomare Energie Einheit.

Die Säkulargleichungen für die Aufspaltung der einzelnen Terme lauten dann[8]:

P-Term, Tetragonalfeld.

$$\begin{vmatrix} 1\beta_{11}-E & & \\ & 1\varepsilon_{11}-E & 1\varepsilon_{12} \\ & 1\varepsilon_{21} & 1\varepsilon_{22}-E \end{vmatrix} = 0$$

D-Term, Tetraederfeld.

$$\begin{vmatrix} 2\gamma_{11}-E & 2\gamma_{12} & & & & \\ 2\gamma_{21} & 2\gamma_{22}-E & & & & \\ & & 2s_{11}-E & 2s_{12} & 2s_{13} & \\ & & 2s_{21} & 2s_{22}-E & 2s_{23} & \\ & & 2s_{31} & 2s_{32} & 2s_{33}-E & \end{vmatrix} = 0$$

D-Term, Tetragonalfeld.

$$\begin{vmatrix} 2\alpha_{11}-E & & & & \\ & 2\gamma_{11}-E & & & \\ & & 2\delta_{11}-E & & \\ & & & 2\varepsilon_{11}-E & 2\varepsilon_{12} \\ & & & 2\varepsilon_{21} & 2\varepsilon_{22}-E \end{vmatrix} = 0$$

F-Term, Tetraederfeld.

$$\begin{vmatrix} 3\beta_{11}-E & & & & & & & \\ & 3\delta_{11}-E & 3\delta_{12} & 3\delta_{13} & & & & \\ & 3\delta_{21} & 3\delta_{22}-E & 3\delta_{23} & & & & \\ & 3\delta_{31} & 3\delta_{32} & 3\delta_{33}-E & & & & \\ & & & & 3\varepsilon_{11}-E & 3\varepsilon_{12} & 3\varepsilon_{13} & \\ & & & & 3\varepsilon_{21} & 3\varepsilon_{22}-E & 3\varepsilon_{23} & \\ & & & & 3\varepsilon_{31} & 3\varepsilon_{32} & 3\varepsilon_{33}-E & \end{vmatrix} = 0$$

F-Term, Tetragonalfeld.

$$\begin{vmatrix} 3\beta_{11}-E & & & & & & & \\ & 3\delta_{11}-E & & & & & & \\ & & 3\gamma_{11}-E & & & & & \\ & & & 3\varepsilon_{11}-E & 3\varepsilon_{12} & 3\varepsilon_{13} & 3\varepsilon_{14} & \\ & & & 3\varepsilon_{21} & 3\varepsilon_{22}-E & 3\varepsilon_{23} & 3\varepsilon_{24} & \\ & & & 3\varepsilon_{31} & 3\varepsilon_{32} & 3\varepsilon_{33}-E & 3\varepsilon_{34} & \\ & & & 3\varepsilon_{41} & 3\varepsilon_{42} & 3\varepsilon_{43} & 3\varepsilon_{44}-E & \end{vmatrix} = 0$$

[8] An den leergelassenen Stellen der Säkulardeterminanten stehen Nullen.

G-Term, Tetraederfeld.

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - E & & & & & & & & \\ & 4\gamma_{11} - E & 4\gamma_{12} & & & & & & \\ & 4\gamma_{21} & 4\gamma_{22} - E & & & & & & \\ & & & 4\delta_{11} - E & 4\delta_{12} & 4\delta_{13} & & & \\ & & & 4\delta_{21} & 4\delta_{22} - E & 4\delta_{23} & & & \\ & & & 4\delta_{31} & 4\delta_{32} & 4\delta_{33} - E & & & \\ & & & & & & 4\varepsilon_{11} - E & 4\varepsilon_{12} & 4\varepsilon_{13} \\ & & & & & & 4\varepsilon_{21} & 4\varepsilon_{22} - E & 4\varepsilon_{23} \\ & & & & & & 4\varepsilon_{31} & 4\varepsilon_{32} & 4\varepsilon_{33} - E \end{vmatrix} = 0$$

G-Term, Tetragonalfeld.

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - E & 4\alpha_{12} & & & & & & & \\ 4\alpha_{12} & 4\alpha_{22} - E & & & & & & & \\ & & 4\beta_{11} - E & & & & & & \\ & & & 4\gamma_{11} - E & & & & & \\ & & & & 4\delta_{11} - E & & & & \\ & & & & & & 4\varepsilon_{11} - E & 4\varepsilon_{12} & 4\varepsilon_{13} & 4\varepsilon_{14} \\ & & & & & & 4\varepsilon_{21} & 4\varepsilon_{22} - E & 4\varepsilon_{23} & 4\varepsilon_{24} \\ & & & & & & 4\varepsilon_{31} & 4\varepsilon_{32} & 4\varepsilon_{33} - E & 4\varepsilon_{34} \\ & & & & & & 4\varepsilon_{41} & 4\varepsilon_{42} & 4\varepsilon_{43} & 4\varepsilon_{44} - E \end{vmatrix} = 0$$

Die Matrixelemente $(A \mid F \mid B)$ werden nun nach den angegebenen Regeln berechnet. Dabei zerfallen die $(A \mid F \mid B)$ in Integrale vom Typ $(a \mid f \mid b)$, so daß Termverschiebungen dargestellt werden durch Summen von Einelektronen-Integralen $(a \mid f \mid b)$, in welchen alle Kombinationen von $+2$, $+1$, 0, -1, -2 für a und b vorkommen.

Nun kann man bei vorliegender Symmetrie durch Anwendung bestimmter Symmetrie-Operatoren zeigen, daß viele dieser Einelektronen-Integrale $(a \mid f \mid b)$ verschwinden. Es muß nämlich der Integralwert unabhängig sein von dem Koordinatensystem, in dem man integriert. Es lassen sich leicht Symmetrie-Operatoren finden, bei deren Anwendung das Integral sein Vorzeichen ändert, woraus folgt, daß es gleich Null ist.

Wenn beim Tetraeder folgende Symmetrie-Operation durchgeführt wird:

$$\varphi \to \varphi + \pi$$
$$\vartheta \to \vartheta,$$

so sind die Integrale $(a \mid f \mid b)$ für $a = b$ nur dann gleich Null, wenn in

$$e^{in\varphi} \to e^{in\varphi} \cdot e^{in\pi}, \quad e^{in\pi} = \omega$$

$\omega = 1$ ist, d. h. für $n = \pm 2k$ $(k = 0, 1, 2, \ldots)$.

Demnach verschwinden bei tetraedrischer Symmetrie folgende Integrale:

$n = \pm 1$: $(0 \mid f \mid 1) = (1 \mid f \mid 0) = 0$
$(-1 \mid f \mid 0) = (0 \mid f \mid -1) = 0$
$(1 \mid f \mid 2) = (2 \mid f \mid 1) = 0$
$(-1 \mid f \mid -2) = (-2 \mid f \mid -1) = 0$

$n = \pm 3$: $(-2 \mid f \mid 1) = (1 \mid f \mid -2) = 0$
$(-1 \mid f \mid 2) = (2 \mid f \mid -1) = 0.$

Durch Ausführung einer weiteren Symmetrie-Operation

$$\varphi \to \varphi + \pi/2$$
$$\vartheta \to \pi - \vartheta$$

kann außerdem gezeigt werden, daß folgende Integrale gleich Null sind:

$$(0 \mid f \mid 2) = (2 \mid f \mid -1) = 0$$
$$(-1 \mid f \mid 1) = (1 \mid f \mid -1) = 0.$$

Es bleiben demnach bei Tetraedersymmetrie folgende Integrale zu berechnen:

$$(2 \mid f \mid 2),\ (1 \mid f \mid 1),\ (0 \mid f \mid 0),\ (-2 \mid f \mid 2) = (2 \mid f \mid -2).$$

Das gleiche gilt bei tetragonaler Symmetrie. Hier führen wir folgende Symmetrie-Operation aus:

$$\varphi \to \varphi + \pi/2$$
$$\vartheta \to \vartheta.$$

Dabei verschwinden ebenfalls alle Integrale bis auf die obigen.

Wir sind nun in der Lage, die Termaufspaltung des freien Ni^{++}-Ions bei Einschaltung des Ligandenfeldes durch Summen aus den obigen vier Einelektronen-Integralen auszudrücken. Dabei schreiben wir die Matrixelemente immer in der Form

$$(A \mid F \mid B) = a \cdot (2 \mid f \mid 2) + b \cdot (1 \mid f \mid 1) + c \cdot (0 \mid f \mid 0) + d \cdot (-2 \mid 2).$$

In den folgenden Tabellen sind lediglich die Koeffizienten der Einelektronen-Integrale a, b, c und d angegeben.

Tabelle 10. P-Term, Tetraederfeld.

Matrix-Element	a	b	c	d
$(1\delta_1 \mid F \mid 1\delta_1)$	$^{12}/_5$	$^{18}/_5$	2	0
$(1\delta_2 \mid F \mid 1\delta_2) = (1\delta_3 \mid F \mid 1\delta_3)$	$^{18}/_5$	3	$^{7}/_5$	0
$(1\delta_1 \mid F \mid 1\delta_2) = (1\delta_2 \mid F \mid 1\delta_1)$	0	0	0	0
$(1\delta_1 \mid F \mid 1\delta_3) = (1\delta_3 \mid F \mid 1\delta_1)$	0	0	0	0
$(1\delta_2 \mid F \mid 1\delta_3) = (1\delta_3 \mid F \mid 1\delta_2)$	0	0	0	0

Tabelle 11. P-Term, Tetragonalfeld.

Matrix-Element	a	b	c	d
$(1\beta \mid F \mid 1\beta)$	$^{12}/_5$	$^{18}/_5$	2	0
$(1\varepsilon_1 \mid F \mid 1\varepsilon_1) = (1\varepsilon_2 \mid F \mid 1\varepsilon_2)$	$^{18}/_5$	3	$^{7}/_5$	0
$(1\varepsilon_1 \mid F \mid 1\varepsilon_2) = (1\varepsilon_2 \mid F \mid 1\varepsilon_1)$	0	0	0	0

Tabelle 12. D-Term, Tetraederfeld.

Matrix-Element	a	b	c	d
$(2\gamma_1 \mid F \mid 2\gamma_1)$	$^{10}/_7$	$^{26}/_7$	$^{10}/_7$	0
$(2\gamma_2 \mid F \mid 2\gamma_2)$	$^{24}/_7$	$^{22}/_7$	$^{10}/_7$	$-^{4}/_7$
$(2\gamma_1 \mid F \mid 2\gamma_2) = (2\gamma_2 \mid F \mid 2\gamma_1)$	0	0	0	0
$(2s_1 \mid F \mid 2s_1)$	$^{24}/_7$	$^{22}/_7$	$^{10}/_7$	$+^{4}/_7$
$(2s_2 \mid F \mid 2s_2) = (2s_3 \mid F \mid 2s_3)$	$^{22}/_7$	3	$^{13}/_7$	0
$(2s_1 \mid F \mid 2s_2) = (2s_2 \mid F \mid 2s_1)$	0	0	0	0
$(2s_1 \mid F \mid 2s_3) = (2s_3 \mid F \mid 2s_1)$	0	0	0	0
$(2s_2 \mid F \mid 2s_3) = (2s_3 \mid F \mid 2s_2)$	0	0	0	0

Tabelle 13. D-Term, Tetragonalfeld.

Matrix-Element	a	b	c	d
$(2\alpha \mid F \mid 2\alpha)$	$^{20}/_7$	$^{26}/_7$	$^{10}/_7$	0
$(2\gamma \mid F \mid 2\gamma)$	$^{24}/_7$	$^{22}/_7$	$^{10}/_7$	$-^{4}/_7$
$(2\delta \mid F \mid 2\delta)$	$^{24}/_7$	$^{22}/_7$	$^{10}/_7$	$^{4}/_7$
$(2\varepsilon_1 \mid F \mid 2\varepsilon_1) = (2\varepsilon_2 \mid F \mid 2\varepsilon_2)$	$^{22}/_7$	3	$^{13}/_7$	0
$(2\varepsilon_1 \mid F \mid 2\varepsilon_2) = (2\varepsilon_2 \mid F \mid 2\varepsilon_1)$	0	0	0	0

Tabelle 14. F-Term, Tetraederfeld.

Matrix-Element	a	b	c	d
$(3\beta \mid F \mid 3\beta)$	3	4	1	-1
$(3\delta_1 \mid F \mid 3\delta_1)$	$^{18}/_{5}$	$^{12}/_{5}$	2	0
$(3\delta_2 \mid F \mid 3\delta_2) = (3\delta_3 \mid F \mid 3\delta_3)$	$^{63}/_{20}$	3	$^{37}/_{20}$	$^{3}/_{4}$
$(3\delta_1 \mid F \mid 3\delta_2) = (3\delta_2 \mid F \mid 3\delta_1)$	0	0	0	0
$(3\delta_1 \mid F \mid 3\delta_3) = (3\delta_3 \mid F \mid 3\delta_1)$	0	0	0	0
$(3\delta_2 \mid F \mid 3\delta_3) = (3\delta_3 \mid F \mid 3\delta_2)$	0	0	0	0
$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_1)$	3	4	1	1
$(3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_2) = (3\varepsilon_3 \mid F \mid 3\varepsilon_3)$	$^{52}/_{16}$	3	$^{28}/_{16}$	$-^{3}/_{4}$
$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_2) = (3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_1)$	0	0	0	0
$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_3) = (3\varepsilon_3 \mid F \mid 3\varepsilon_1)$	0	0	0	0
$(3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_3) = (3\varepsilon_3 \mid F \mid 3\varepsilon_2)$	0	0	0	0

Tabelle 15. F-Term, Tetragonalfeld.

Matrix-Element	a	b	c	d
$(3\beta \mid F \mid 3\beta)$	$^{18}/_{5}$	$^{12}/_{5}$	2	0
$(3\delta \mid F \mid 3\delta)$	3	4	1	1
$(3\gamma \mid F \mid 3\gamma)$	3	4	1	-1
$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_1) = (3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_2)$	$^{34}/_{10}$	3	$^{16}/_{10}$	0
$(3\varepsilon_3 \mid F \mid 3\varepsilon_3) = (3\varepsilon_4 \mid F \mid 3\varepsilon_4)$	3	3	2	0
$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_2) = (3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_1)$	0	0	0	0
$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_3) = (3\varepsilon_3 \mid F \mid 3\varepsilon_1)$	0	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{5}}$
$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_4) = (3\varepsilon_4 \mid F \mid 3\varepsilon_1)$	0	0	0	0
$(3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_3) = (3\varepsilon_3 \mid F \mid 3\varepsilon_2)$	0	0	0	0
$(3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_4) = (3\varepsilon_4 \mid F \mid 3\varepsilon_2)$	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{5}}$
$(3\varepsilon_3 \mid F \mid 3\varepsilon_4) = (3\varepsilon_4 \mid F \mid 3\varepsilon_3)$	0	0	0	0

Tabelle 16. G-Term, Tetraederfeld.

Matrix-Element	a	b	c	d
$(4\alpha \mid F \mid 4\alpha)$	$^{376}/_{12}$	$^{416}/_{120}$	$^{168}/_{120}$	$-^{40}/_{120}$
$(4\gamma_1 \mid F \mid 4\gamma_1)$	$^{25}/_{7}$	$^{20}/_{7}$	$^{11}/_{7}$	$-^{3}/_{7}$
$(4\gamma_2 \mid F \mid 4\gamma_2)$	$^{59}/_{21}$	$^{76}/_{21}$	$^{33}/_{21}$	$^{7}/_{21}$
$(4\gamma_1 \mid F \mid 4\gamma_2) = (4\gamma_2 \mid F \mid 4\gamma_1)$	0	0	0	0
$(4\delta_1 \mid F \mid 4\delta_1)$	2	4	2	0
$(4\delta_2 \mid F \mid 4\delta_2) = (4\delta_3 \mid F \mid 4\delta_3)$	$^{15}/_{4}$	$^{12}/_{4}$	$^{5}/_{4}$	$-^{1}/_{4}$
$(4\delta_1 \mid F \mid 4\delta_2) = (4\delta_2 \mid F \mid 4\delta_1)$	0	0	0	0
$(4\delta_1 \mid F \mid 4\delta_3) = (4\delta_3 \mid F \mid 4\delta_1)$	0	0	0	0
$(4\delta_2 \mid F \mid 4\delta_3) = (4\delta_3 \mid F \mid 4\delta_2)$	0	0	0	0
$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_1)$	$^{25}/_{7}$	$^{20}/_{7}$	$^{11}/_{7}$	$^{3}/_{7}$
$(4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_2) = (4\varepsilon_3 \mid F \mid 4\varepsilon_3)$	$^{87}/_{28}$	$^{84}/_{28}$	$^{53}/_{28}$	$^{7}/_{28}$
$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_2) = (4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_1)$	0	0	0	0
$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_3 \mid F \mid 4\varepsilon_1)$	0	0	0	0
$(4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_3 \mid F \mid 4\varepsilon_2)$	0	0	0	0

Tabelle 17. G-Term, Tetragonalfeld.

$(4\alpha_1 \mid F \mid 4\alpha_1)$	$^{138}/_{35}$	$^{108}/_{35}$	$^{34}/_{35}$	0
$(4\alpha_2 \mid F \mid 4\alpha_2)$	2	4	2	0
$(4\alpha_1 \mid F \mid 4\alpha_2) = (4\alpha_2 \mid F \mid 4\alpha_1)$	0	0	0	$-\sqrt{\frac{4}{35}}$
$(4\beta \mid F \mid 4\beta)$	2	4	2	0
$(4\gamma \mid F \mid 4\gamma)$	$^{25}/_{7}$	$^{20}/_{7}$	$^{11}/_{7}$	$-^{3}/_{7}$
$(4\delta \mid F \mid 4\delta)$	$^{25}/_{7}$	$^{20}/_{7}$	$^{11}/_{7}$	$+^{3}/_{7}$
$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_1) = (4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_2)$	$^{27}/_{7}$	$^{21}/_{7}$	$^{8}/_{7}$	0
$(4\varepsilon_3 \mid F \mid 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_4 \mid F \mid 4\varepsilon_4)$	3	3	2	0
$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_2) = (4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_1)$	0	0	0	0
$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_3 \mid F \mid 4\varepsilon_1)$	0	0	0	$+\sqrt{\frac{1}{7}}$
$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_4) = (4\varepsilon_4 \mid F \mid 4\varepsilon_1)$	0	0	0	0
$(4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_3 \mid F \mid 4\varepsilon_2)$	0	0	0	0
$(4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_4) = (4\varepsilon_4 \mid F \mid 4\varepsilon_2)$	0	0	0	$-\sqrt{\frac{1}{7}}$
$(4\varepsilon_3 \mid F \mid 4\varepsilon_4) = (4\varepsilon_4 \mid F \mid 4\varepsilon_3)$	0	0	0	0

Es bleibt nun noch die Berechnung der restlichen vier Einelektronen-Integrale auszuführen. Hierzu ziehen wir die Arbeit von BETHE heran, in welcher analog gebaute Integrale vorkommen.

Es ist:

$$(2 \mid f \mid 2) = e^2 \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=0}^{\infty} \Theta_i\,(k\,0) \cdot \int_0^{\pi} [\Theta_e(2\,2)]^2 \Theta_e(k\,0) \sin\vartheta_e d\vartheta_e$$
$$\cdot \int_0^{2\pi} e^{+2i\varphi_e} \cdot e^{-2i\varphi_e} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot e^{0\cdot i\cdot\varphi_e} d\varphi_e \cdot \int_{r=0}^{\infty} \frac{r^{<k+2}}{r^{>k+1}} [R_{32}(r_e)]^2 dr_e .$$

Die Indices e und i sollen zwischen Elektronenkoordinaten des Zentralatoms und den Koordinaten der Liganden unterscheiden.

BETHE berechnete in seiner Arbeit die Integrale

$$\alpha_{lm}^k = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \cdot \int [\Theta_e(lm)]^2 \Theta_e(k\,0) \sin\vartheta_e d\vartheta_e .$$

Diese α_{lm}^k verschwinden nach BETHE für alle k bis auf $k = 0$, $k = 2$, $k = 4$. Für diese drei k-Werte lassen wir zunächst die Radialanteile mit der Abkürzung G_0, G_2 und G_4 stehen. Die φ-Integrale haben, wenn sie nicht verschwinden, den Wert 1. Somit ergibt sich nach BETHE für:

$$\begin{aligned} k &= 0 \qquad \alpha_{lm}^0 = 1 \\ k &= 2 \qquad \alpha_{lm}^2 = -\tfrac{2}{7}\,(\tfrac{3}{2}\cos\vartheta_i - \tfrac{1}{2}) \\ k &= 4 \qquad \alpha_{lm}^4 = \tfrac{1}{21}\,(\tfrac{35}{8}\cos^4\vartheta_i - \tfrac{15}{4}\cos^2\vartheta_i + \tfrac{3}{8}). \end{aligned}$$

Für $(1 \mid f \mid 1)$, $(0 \mid f \mid 0)$, und $(-2 \mid f \mid 2)$ ist die Rechnung analog. Sie unterscheidet sich von der vorhergehenden nur durch andere α_{lm}^k-Werte.

Somit ergibt sich allgemein, d. h. zunächst noch ohne Spezialisierung auf eine bestimmte Symmetrie:

$$(2 \mid f \mid 2) = \sum_{i=1}^{4} \{G_0 - \tfrac{2}{7}(\tfrac{3}{2}\cos^2\vartheta_i - \tfrac{1}{2})\,G_2 + \tfrac{1}{21}(\tfrac{35}{8}\cos^4\vartheta_i - \tfrac{15}{4}\cos^2\vartheta_i + \tfrac{3}{8})\,G_4\} \cdot e^2$$

$$(1 \mid f \mid 1) = \sum_{i=1}^{4} \{G_0 + \tfrac{1}{7}(\tfrac{3}{2}\cos^2\vartheta_i - \tfrac{1}{2})\,G_2 - \tfrac{4}{21}(\tfrac{35}{8}\cos^4\vartheta_i - \tfrac{15}{4}\cos^2\vartheta_i + \tfrac{3}{8})\,G_4\} \cdot e^2$$

$$(0 \mid f \mid 0) = \sum_{i=1}^{4} \{G_0 + \tfrac{2}{7}(\tfrac{3}{2}\cos^2\vartheta_i - \tfrac{1}{2})\,G_2 + \tfrac{2}{7}(\tfrac{35}{8}\cos^4\vartheta_i - \tfrac{15}{4}\cos^2\vartheta_i + \tfrac{3}{8})\,G_4\} \cdot e^2$$

$$(-2 \mid f \mid 2) = \sum_{i=1}^{4} \cdot \sqrt{\frac{2}{9}} \cdot \int_0^{\pi} [\Theta_e\,(22)]^2\,\Theta_e\,(44) \sin\vartheta_e d\vartheta_e \cdot \sqrt{\frac{2}{9}}\,\Theta_i(44)$$
$$\cdot e^{-4i\varphi_i} G_4 \cdot e^2 .$$

In diese Gleichungen braucht man nun nur noch die ϑ_i-Werte — das sind die ϑ-Koordinaten der vier Liganden — einzusetzen. Da die Liganden feste Plätze einnehmen sollen, hat jeder Ligand einen konstanten ϑ_i-Wert. Im Fall der tetraedrischen Symmetrie ist für alle vier Liganden $\cos \vartheta_i = \pm \sqrt{\frac{1}{3}}$, im Tetragonalfall für alle vier $\cos \vartheta_i = 0$.

Somit sind die Werte der Einelektronen-Integrale $(a \mid f \mid b)$:

a) im Tetraederfeld

$$\begin{aligned}
(2 \mid f \mid 2) &= 4\,(G_0 - {}^1/_{54}\,G_4) \cdot e^2 \\
(1 \mid f \mid 1) &= 4\,(G_0 + {}^4/_{54}\,G_4) \cdot e^2 \\
(0 \mid f \mid 0) &= 4\,(G_0 - {}^6/_{54}\,G_4) \cdot e^2 \\
(-2 \mid f \mid 2) &= \quad -{}^{20}/_{54}\,G_4 \cdot e^2;
\end{aligned}$$

b) im Tetragonalfeld

$$\begin{aligned}
(2 \mid f \mid 2) &= 4\,(G_0 + {}^2/_{14}\,G_2 + {}^1/_{56}\,G_4)\,e^2 \\
(1 \mid f \mid 1) &= 4\,(G_0 - {}^1/_{14}\,G_2 - {}^4/_{56}\,G_4)\,e^2 \\
(0 \mid f \mid 0) &= 4\,(G_0 - {}^2/_{14}\,G_2 + {}^6/_{56}\,G_4)\,e^2 \\
(-2 \mid f \mid 2) &= \quad -{}^5/_6\,G_4\;e^2.
\end{aligned}$$

Nun bleiben in den Ausdrücken für die Energieterme nur noch die r-abhängigen Teile G_0, G_2 und G_4 zu lösen. In der Dissertation von Ilse[9] sind die Werte dieser Integrale angegeben. Wir entnehmen dieser Arbeit die graphische Darstellung der Integrale in Abhängigkeit von fR, wobei f die effektive Kernladungszahl und R der Abstand Ligand-Zentralatom ist.

Nach der empirischen Regel von Slater[10] ergibt sich für f beim Ni^{++}-Ion:

$$f = \frac{28 - 18 - 2{,}45}{3} = 2{,}51.$$

Bevor wir die Termaufspaltung durch Summen der G_0, G_2, G_4 ausdrücken, sei noch auf den Fall eingegangen, daß die Komplexliganden Dipole sind. Versteht man unter D den Abstand der Ladungen im Dipol, bedeutet ferner L die Ladung und μ das Dipolmoment, so ergeben sich aus den Energietermen, die mit Annahme von Ionen als

[9] F. E. Ilse, Dissertation. Frankfurt a. M. 1946.

[10] Siehe zum Beispiel H. Hartmann, Theorie der Chemischen Bindung, S. 111f.

Liganden berechnet wurden, folgende Ausdrücke, wobei der Dipol als punktförmig betrachtet wird:

$$E \cdot \mu_1 = (E_1(R) \cdot L - E_1(R + D) \cdot L)_{\lim D \to 0}$$
$$= \left(E_1(R) \cdot \frac{\mu}{D} - E_1(R + D) \cdot \frac{\mu}{D} \right)_{\lim D \to 0}$$
$$E_1(R + D) = E_1(R) + \frac{dE_1(R)}{dR} \cdot D$$
$$E \cdot \mu_1 = \frac{\mu}{D} \left\{ E_1(R) - E_1(R) - \frac{dE_1(R)}{dR} \cdot D \right\}_{\lim D \to 0}$$
$$E \cdot \mu_1 = - \mu \cdot \frac{dE_1}{dR}.$$

Man braucht also nur die G_0, G_2 und G_4 nach R zu differenzieren. Diese Integrale findet man ebenfalls bei ILSE. Wir bezeichnen sie mit D_0, D_2 und D_4. Im folgenden sind nur die Resultate für Ionen als Liganden angegeben. Die Resultate für Dipole als Liganden ergeben sich indem man die G_0, G_2 und G_4 durch die D_0, D_2 und D_4 ersetzt. Dabei schreiben wir die Matrix-Elemente immer in der Form

$$(A \mid F \mid B) = aG_0 + bG_2 + cG_4.$$

In den folgenden Tabellen sind lediglich die Koeffizienten a, b, c angegeben.

Tabelle 18. Aufspaltung des P-Terms, Tetraederfeld.

Term	Matrix-Element	a	b	c
Γ_4	$(1\delta_1 \mid F \mid 1\delta_1) = (1\delta_2 \mid F \mid 1\delta_2)$ $= (1\delta_3 \mid F \mid 1\delta_3)$	32	0	0

Tabelle 19. Aufspaltung des P-Terms, Tetragonalfeld.

Term	Matrix-Element	a	b	c
Γ_2	$(1\beta \mid F \mid 1\beta)$	32	$-4/5$	0
Γ_5	$(1\varepsilon_1 \mid F \mid 1\varepsilon_1) = (1\varepsilon_2 \mid F \mid 1\varepsilon_2$	32	$2/5$	0

Tabelle 20. Aufspaltung des D-Terms, Tetraederfeld.

Term	Matrix-Element	a	b	c
Γ_3	$(2\gamma_1 \mid F \mid 2\gamma_1) = (2\gamma_2 \mid F \mid 2\gamma_2)$	32	0	$16/63$
Γ_5	$(2s_1 \mid F \mid 2s_1) = (2s_2 \mid F \mid 2s_2)$ $= (2s_3 \mid F \mid 2s_3)$	32	0	$-32/189$

Tabelle 21. Aufspaltung des D-Terms, Tetragonalfeld.

Term	Matrix-Element	a	b	c
Γ_1	$(2\alpha \mid F \mid 2\alpha)$	32	$-{}^{12}/_{49}$	$-{}^{12}/_{49}$
Γ_3	$(2\gamma \mid F \mid 2\gamma)$	32	${}^{12}/_{49}$	${}^{64}/_{147}$
Γ_4	$(2\delta \mid F \mid 2\delta)$	32	${}^{12}/_{49}$	$-{}^{76}/_{147}$
Γ_5	$(2\varepsilon_1 \mid F \mid 2\varepsilon_1) = (2\varepsilon_2 \mid F \mid 2\varepsilon_2)$	32	$-{}^{6}/_{49}$	${}^{8}/_{49}$

Tabelle 22. Aufspaltung des F-Terms, Tetraederfeld.

Term	Matrix-Element	a	b	c
Γ_2	$(3\beta \mid F \mid 3\beta)$	32	0	${}^{48}/_{54}$
Γ_4	$(3\delta_1 \mid F \mid 3\delta_1) = (3\delta_2 \mid F \mid 3\delta_2)$ $= (3\delta_3 \mid F \mid 3\delta_3)$	32	0	$-{}^{24}/_{54}$
Γ_5	$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_1) = (3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_2)$ $= (3\varepsilon_3 \mid F \mid 3\varepsilon_3)$	32	0	${}^{8}/_{54}$

Tabelle 23. Aufspaltung des F-Terms, Tetragonalfeld.

Term	Matrix-Element	a	b	c
Γ_2	$(3\beta \mid F \mid 3\beta)$	32	${}^{8}/_{35}$	${}^{3}/_{7}$
Γ_4	$(3\delta \mid F \mid 3\delta)$	32	0	$-{}^{4}/_{3}$
Γ_3	$(3\gamma \mid F \mid 3\gamma)$	32	0	${}^{1}/_{3}$

Gehören zu einer Konfiguration zwei gleiche Darstellungen — dies kommt vor bei ${}^3F$ und ${}^1G$ — dann nimmt, wenn es sich bei den Linearkombinationen um die „richtigen" handelt, die Determinantengleichung die Form an:

$$\begin{vmatrix} 3\varepsilon_{11} - E & 0 & 3\varepsilon_{13} & 0 \\ 0 & 3\varepsilon_{22} - E & 0 & -3\varepsilon_{13} \\ 3\varepsilon_{13} & 0 & 3\varepsilon_{33} - E & 0 \\ 0 & -3\varepsilon_{13} & 0 & 3\varepsilon_{44} - E \end{vmatrix} = 0.$$

Daraus ergibt sich die Lösung für die zwei auftretenden Energiewerte:

$$E_1(\Gamma_5), E_2(\Gamma_5) = \frac{3\varepsilon_{11} + 3\varepsilon_{33}}{2} \pm \sqrt{(3\varepsilon_{13})^2 + \left(\frac{3\varepsilon_{11} - 3\varepsilon_{33}}{2}\right)^2}$$

$$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_1) = (3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_2) = 32\,G_0 + {}^{6}/_{35}\,G_2 + {}^{1}/_{14}\,G_4$$

$$(3\varepsilon_3 \mid F \mid 3\varepsilon_3) = (3\varepsilon_4 \mid F \mid 3\varepsilon_4) = 32\,G_0 - {}^{2}/_{7}\,G_2 + {}^{3}/_{14}\,G_4$$

$$(3\varepsilon_1 \mid F \mid 3\varepsilon_3) = 0{,}775 \cdot {}^{5}/_{6}\,G_4$$

$$(3\varepsilon_2 \mid F \mid 3\varepsilon_4) = -\,0{,}775 \cdot {}^{5}/_{6}\,G_4.$$

Tabelle 24. Aufspaltung des G-Terms, Tetraederfeld.

Term	Matrix-Element	a	b	c
Γ_1	$(4\alpha \mid F \mid 4\alpha)$	32	0	$^{16}/_{54}$
Γ_3	$(4\gamma_1 \mid F \mid 4\gamma_1) = (4\gamma_2 \mid F \mid 4\gamma_2)$	32	0	$^{8}/_{189}$
Γ_4	$(4\delta_1 \mid F \mid \delta_1) = (4\delta_2 \mid F \mid 4\delta_2)$ $= (4\delta_3 \mid F \mid 4\delta_3)$	32	0	$^{28}/_{189}$
Γ_5	$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_1) = (4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_2)$ $= (4\varepsilon_3 \mid F \mid 4\varepsilon_3)$	32	0	$-^{52}/_{189}$

Tabelle 25. Aufspaltung des G-Terms, Tetragonalfeld.

Term	Matrix-Element	a	b	c
Γ_1	$a = (4\alpha_1 \mid F \mid 4\alpha_1)$	32	$^{40}/_{49}$	$-^{9}/_{49}$
	$b = (4\alpha_2 \mid F \mid 4\alpha_2)$	32	$-^{56}/_{49}$	$-^{7}/_{49}$
	$c = (4\alpha_1 \mid F \mid 4\alpha_2)$	0	0	$^{5}/_{18}$
Γ_2	$(4\beta \mid F \mid 4\beta)$	32	$-^{8}/_{7}$	$-^{1}/_{7}$
Γ_3	$(4\gamma \mid F \mid 4\gamma)$	32	$^{16}/_{49}$	$^{23}/_{49}$
Γ_4	$(4\delta \mid F \mid 4\delta)$	32	$^{16}/_{49}$	$-^{12}/_{49}$
Γ_5	$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_1) = (4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_2)$	32	$^{34}/_{49}$	$-^{9}/_{98}$
	$(4\varepsilon_3 \mid F \mid 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_4 \mid F \mid 4\varepsilon_4)$	32	$-^{2}/_{7}$	$^{3}/_{14}$
	$(4\varepsilon_1 \mid F \mid 4\varepsilon_3) = -(4\varepsilon_2 \mid F \mid 4\varepsilon_4)$	0	0	$-\sqrt{\frac{1}{7}} \cdot \frac{5}{6}$

$$E_{1,2}(\Gamma_1) = \frac{a+b}{2} \pm \sqrt{c^2 + \left(\frac{a-b}{2}\right)^2}.$$

Wir setzen nun für den Abstand Zentralion-Ligand $R = 3{,}4\ AE = 1{,}8$ Å[11] also für $f \cdot R = 8{,}5$. Zu diesem Wert ergibt sich aus der ILSEschen Arbeit der Wert der Integrale zu:

$$G_0 = 0{,}29\ AE \qquad D_0 = 0{,}087\ AE$$
$$G_2 = 0{,}062\ AE \qquad D_2 = 0{,}044\ AE$$
$$G_4 = 0{,}018\ AE \qquad D_4 = 0{,}028\ AE.$$

Das Dipolmoment wurde dabei zu $\mu = 1\ AE$ angenommen, was etwa dem Wert für freies NH_3 entspricht.

Das Resultat der Termaufspaltung ist graphisch auf den Abb. 1 und 2 dargestellt. Die für alle Spaltprodukte der Terme gleichgroßen

[11] WYCKOFF, Crystal Structure, Vol. II. New York 1951.

reinen Verschiebungsanteile $32\,G_0$ bzw. $32_1\,D_0$ sind in der graphischen Darstellung der Termaufspaltung nicht eingezeichnet, sondern nur die Relativaufspaltungsanteile, die durch die Glieder mit G_2 und G_4 bzw. D_2 und D_4 gegeben sind.

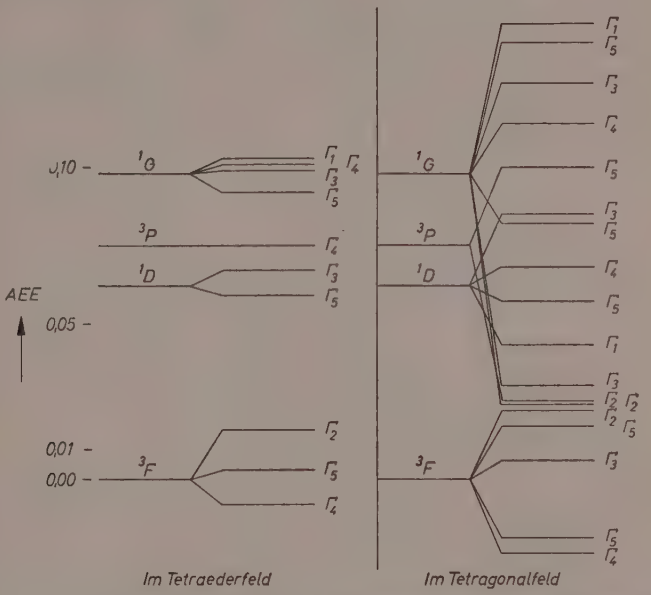


Abb. 1. Termaufspaltung des Ni^{++} mit 4 Ionenliganden ($R = 1{,}8$ Å) ohne Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung.

3. Konfigurationswechselwirkung.

Es wurde bis jetzt noch nicht berücksichtigt, daß dann, wenn unter den Aufspaltungsprodukten verschiedener Terme solche zu gleichen Darstellungen vorkommen, die Nichtdiagonalmatrixelemente zwischen den zugehörigen Eigenfunktionen nicht zu verschwinden brauchen. Wir ergänzen deshalb unsere Rechnungen durch Einbeziehung dieser „Konfigurationswechselwirkungen".

Konfigurationswechselwirkung $^1G/^1D$ bei tetraedrischer Symmetrie

a) Darstellung Γ_3.

Wir führen ein:

$$S = (2\gamma_1 \mid F \mid 2\gamma_1) = (2\gamma_2 \mid F \mid 2\gamma_2)$$

$$T = (4\gamma_1 \mid F \mid 4\gamma_1) + (^1G - {}^1D) = (4\gamma_2 \mid F \mid 4\gamma_2) + (^1G - {}^1D).$$

Damit ist folgende Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix} S-E & (2\gamma_1|F|2\gamma_2) & (2\gamma_1|F|4\gamma_1) & (2\gamma_1|F|4\gamma_2) \\ (2\gamma_2|F|2\gamma_1) & S-E & (2\gamma_2|F|4\gamma_1) & (2\gamma_2|F|4\gamma_2) \\ (4\gamma_1|F|2\gamma_1) & (4\gamma_1|F|2\gamma_2) & T-E & (4\gamma_1|F|4\gamma_2) \\ (4\gamma_2|F|2\gamma_1) & (4\gamma_2|F|2\gamma_2) & (4\gamma_2|F|4\gamma_1) & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Aus den Tab. 12 u. 20 sind S, $(2\gamma_1|F|2\gamma_2) = (2\gamma_2|F|2\gamma_1)$ und aus Tab. 16 u. 24 sind T, $(4\gamma_1|F|4\gamma_2) = (4\gamma_2|F|4\gamma_1)$ bekannt.

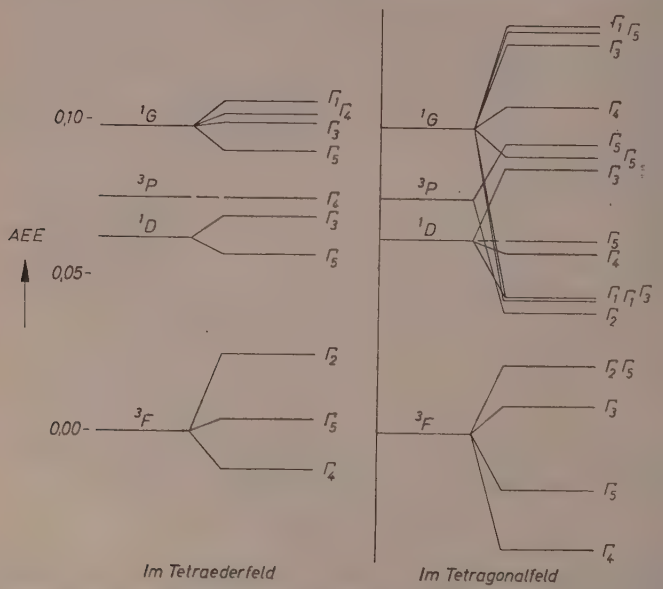


Abb. 2. Termaufspaltung des Ni^{++} mit 4 Dipolliganden ($R = 1{,}8$ Å) ohne Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung.

Die Berechnung der übrigen Matrix-Elemente ergibt:

$$(4\gamma_1|F|2\gamma_1) = (2\gamma_1|F|4\gamma_1) = (4\gamma_2|F|2\gamma_2) = (2\gamma_2|F|4\gamma_2) = 0$$

$$(4\gamma_1|F|2\gamma_2) = (2\gamma_2|F|4\gamma_1) = \frac{80 \cdot \sqrt{3}}{7 \cdot 27} G_4 = a$$

$$(4\gamma_2|F|2\gamma_1) = (2\gamma_1|F|4\gamma_2) = -\frac{80 \cdot \sqrt{3}}{7 \cdot 27} G_4 = -a\,.$$

Somit hat die Säkulargleichung folgende Gestalt:

$$\begin{vmatrix} S-E & 0 & 0 & -a \\ 0 & S-E & +a & 0 \\ 0 & +a & T-E & 0 \\ -a & 0 & 0 & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Daraus ergibt sich[12]

$$E_{1,2}(\Gamma_3) = \frac{S+T}{2} \pm \sqrt{a^2 + \left(\frac{S-T}{2}\right)^2}.$$

b) Darstellung Γ_5.

Wir führen ein:

$$\begin{aligned} S &= (2s_1\,|F|\,2s_1) = (2s_2\,|F|\,2s_2) = (2s_3\,|F|\,2s_3) \\ T &= (4\varepsilon_1\,|F|\,4\varepsilon_1) + ({}^1G - {}^1D) = (4\varepsilon_2\,|F|\,4\varepsilon_2) + ({}^1G - {}^1D) \\ &= (4\varepsilon_3\,|F|\,4\varepsilon_3) + ({}^1G - {}^1D). \end{aligned}$$

Damit ist folgende Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix} S-E & (2s_1|F|2s_2) & (2s_1|F|2s_3) & (2s_1|F|4\varepsilon_1) & (2s_1|F|4\varepsilon_2) & (2s_1|F|4\varepsilon_3) \\ (2s_2|F|2s_1) & S-E & (2s_2|F|2s_3) & (2s_2|F|4\varepsilon_1) & (2s_2|F|4\varepsilon_2) & (2s_2|F|4\varepsilon_3) \\ (2s_3|F|2s_1) & (2s_3|F|2s_2) & S-E & (2s_3|F|4\varepsilon_1) & (2s_3|F|4\varepsilon_2) & (2s_3|F|4\varepsilon_3) \\ (4\varepsilon_1|F|2s_1) & (4\varepsilon_1|F|2s_2) & (4\varepsilon_1|F|2s_3) & T-E & (4\varepsilon_1|F|4\varepsilon_2) & (4\varepsilon_1|F|4\varepsilon_3) \\ (4\varepsilon_2|F|2s_1) & (4\varepsilon_2|F|2s_2) & (4\varepsilon_2|F|2s_3) & (4\varepsilon_2|F|4\varepsilon_1) & T-E & (4\varepsilon_2|F|4\varepsilon_2) \\ (4\varepsilon_3|F|2s_1) & (4\varepsilon_3|F|2s_2) & (4\varepsilon_3|F|4\varepsilon_1) & (4\varepsilon_3|F|4\varepsilon_1) & (4\varepsilon_3|F|4\varepsilon_2) & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Aus Tab. 12 u. 20, sind $S, (2s_1\,|F|\,2s_2) = (2s_2\,|F|\,2s_1), (2s_1\,|F|\,2s_3) = (2s_3\,|F|\,2s_1), (2s_2\,|F|\,2s_3) = (2s_3\,|F|\,2s_2)$,
aus Tab. 16 u. 24, sind T, $(4\varepsilon_1\,|F|\,4\varepsilon_2) = (4\varepsilon_2\,|F|\,4\varepsilon_1), (4\varepsilon_1\,|F|\,4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_3\,|F|\,4\varepsilon_1), (4\varepsilon_2\,|F|\,4\varepsilon_2) = (4\varepsilon_3\,|F|\,4\varepsilon_2)$ bekannt.

[12] Unsere bisherigen Rechnungen ohne Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung entsprechen dem Fall $a^2 = 0$.

Die Berechnung der übrigen Matrix-Elemente ergibt:

$$
\begin{aligned}
(2s_1 \,|F|\, 4\varepsilon_1) &= (4\varepsilon_1 \,|F|\, 2s_1) = \frac{40 \cdot \sqrt{3}}{7 \cdot 27} G_4 = b \\
(2s_1 \,|F|\, 4\varepsilon_2) &= (4\varepsilon_2 \,|F|\, 2s_1) = 0 \\
(2s_1 \,|F|\, 4\varepsilon_3) &= (4\varepsilon_3 \,|F|\, 2s_1) = \frac{40 \cdot \sqrt{3}}{7 \cdot 27} G_4 = b \\
(2s_2 \,|F|\, 4\varepsilon_1) &= (4\varepsilon_1 \,|F|\, 2s_2) = 0 \\
(2s_2 \,|F|\, 4\varepsilon_2) &= (4\varepsilon_2 \,|F|\, 2s_2) = -\frac{40 \cdot \sqrt{3}}{7 \cdot 27} G_4 = -b \\
(2s_2 \,|F|\, 4\varepsilon_3) &= (4\varepsilon_3 \,|F|\, 2s_2) = 0 \\
(2s_3 \,|F|\, 4\varepsilon_1) &= (4\varepsilon_1 \,|F|\, 2s_3) = 0 \\
(2s_3 \,|F|\, 4\varepsilon_2) &= (4\varepsilon_2 \,|F|\, 2s_3) = 0 \\
(2s_3 \,|F|\, 4\varepsilon_3) &= (4\varepsilon_3 \,|F|\, 2s_3) = -\frac{40 \cdot \sqrt{3}}{7 \cdot 27} G_4 = -b.
\end{aligned}
$$

Somit hat die Säkulargleichung folgende Gestalt:

$$
\begin{vmatrix}
S-E & 0 & 0 & b & 0 & 0 \\
0 & S-E & 0 & 0 & -b & 0 \\
0 & 0 & S-E & 0 & 0 & -b \\
b & 0 & 0 & T-E & 0 & 0 \\
0 & -b & 0 & 0 & T-E & 0 \\
0 & 0 & -b & 0 & 0 & T-E
\end{vmatrix} = 0.
$$

Es folgt:

$$
E_{1,2}(\Gamma_5) = \frac{S+T}{2} \pm \sqrt{b^2 + \left(\frac{S-T}{2}\right)^2}.
$$

Konfigurationswechselwirkung $^3P/^3F$ bei tetraedrischer Symmetrie Darstellung Γ_4.

Wir führen ein: $S = (1\delta_1 \,|F|\, 1\delta_1) + (^3P - {}^3F) = (1\delta_2 \,|F|\, 1\delta_2) + (^3P - {}^3F) = (1\delta_3 \,|F|\, 1\delta_3) + (^3P - {}^3F)$

$$
T = (3\delta_1 \,|F|\, 3\delta_1) = (3\delta_2 \,|F|\, 3\delta_2) = (3\delta_3 \,|F|\, 3\delta_3).
$$

Damit ist folgende Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix}
S-E & (1\delta_1|F|1\delta_2) & (1\delta_1|F|1\delta_3) & & & \\
 & (1\delta_1|F|3\delta_1) & (1\delta_1|F|3\delta_2) & (1\delta_1|F|3\delta_3) & & \\
(1\delta_2|F|1\delta_1) & S-E & (1\delta_2|F|1\delta_3) & & & \\
 & (1\delta_2|F|3\delta_1) & (1\delta_2|F|3\delta_2) & (1\delta_2|F|3\delta_3) & & \\
(1\delta_3|F|1\delta_1) & (1\delta_3|F|1\delta_2) & S-E & & & \\
 & (1\delta_3|F|3\delta_1) & (1\delta_3|F|3\delta_2) & (1\delta_3|F|3\delta_3) & & \\
(3\delta_1|F|1\delta_1) & (3\delta_1|F|1\delta_2) & (3\delta_1|F|1\delta_3) & & & \\
 & T-E & (3\delta_1|F|3\delta_2) & (3\delta_1|F|3\delta_3) & & \\
(3\delta_2|F|1\delta_1) & (3\delta_2|F|1\delta_2) & (3\delta_2|F|1\delta_3) & & & \\
 & (3\delta_2|F|3\delta_1) & T-E & (3\delta_2|F|3\delta_3) & & \\
(3\delta_3|F|1\delta_1) & (3\delta_3|F|1\delta_2) & (3\delta_3|F|1\delta_3) & & & \\
 & (3\delta_3|F|3\delta_1) & (3\delta_3|F|3\delta_2) & T-E & &
\end{vmatrix} = 0.$$

Aus den Tab. 10 u. 18 sind S, $(1\delta_1|F|1\delta_2) = (1\delta_2|F|1\delta_1)$, $(1\delta_1|F|1\delta_3) = (1\delta_3|F|1\delta_1)$, $(1\delta_2|F|1\delta_3) = (1\delta_3|F|1\delta_2)$,

aus den Tab. 14 u. 22 sind T, $(3\delta_1|F|3\delta_2) = (3\delta_2|F|3\delta_1)$, $(3\delta_1|F|3\delta_3) = (3\delta_3|F|3\delta_1)$, $(3\delta_2|F|3\delta_3) = (3\delta_3|F|3\delta_2)$ bekannt.

Die Berechnung der übrigen Matrix-Elemente ergibt:

$$(1\delta_1|F|3\delta_1) = (3\delta_1|F|1\delta_1) = \tfrac{8}{27} G_4 = +a$$

$$(1\delta_1|F|3\delta_2) = (3\delta_2|F|1\delta_1) = 0$$

$$(1\delta_1|F|3\delta_3) = (3\delta_3|F|1\delta_1) = 0$$

$$(1\delta_2|F|3\delta_1) = (3\delta_1|F|1\delta_2) = 0$$

$$(1\delta_2|F|3\delta_2) = (3\delta_2|F|1\delta_2) = \tfrac{8}{27} G_4 = +a$$

$$(1\delta_2|F|3\delta_3) = (3\delta_3|F|1\delta_2) = 0$$

$$(1\delta_3|F|3\delta_1) = (3\delta_1|F|1\delta_3) = 0$$

$$(1\delta_3|F|3\delta_2) = (3\delta_2|F|1\delta_3) = 0$$

$$(1\delta_3|F|3\delta_3) = (3\delta_3|F|1\delta_3) = -\tfrac{8}{27} G_4 = -a.$$

Somit hat die Säkulargleichung folgende Gestalt:

$$\begin{vmatrix} S-E & 0 & 0 & a & 0 & 0 \\ 0 & S-E & 0 & 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & S-E & 0 & 0 & -a \\ a & 0 & 0 & T-E & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & 0 & T-E & 0 \\ 0 & 0 & -a & 0 & 0 & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Es folgt: $$\{(S-E)(T-E)-a^2\}^3 = 0$$

$$E_{1,2}(\Gamma_4) = \frac{S+T}{2} \pm \sqrt{a^2 + \left(\frac{S-T}{2}\right)^2}$$

Konfigurationswechselwirkung $^1G/^1D$ bei tetragonaler Symmetrie

a) Darstellung Γ_1.

Wir führen ein: $S = (2\alpha\,|F|\,2\alpha)$

$$T = (4\alpha_1\,|F|\,4\alpha_1) + (^1G - {}^1D)$$

$$R = (4\alpha_2\,|F|\,4\alpha_2) + (^1G - {}^1D).$$

Damit ist folgende Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix} S-E & (2\alpha\,|F|\,4\alpha_1) & (2\alpha\,|F|\,4\alpha_2) \\ (4\alpha_1\,|F|\,2\alpha) & T-E & (4\alpha_1\,|F|\,4\alpha_2) \\ (4\alpha_2\,|F|\,2\alpha) & (4\alpha_2\,|F|\,4\alpha_1) & R-E \end{vmatrix} = 0.$$

Aus Tab. 13 u. 21 sind S,
aus Tab. 17 u. 25 sind T, $(4\alpha_1\,|F|\,4\alpha_2) = (4\alpha_2\,|F|\,4\alpha_1) = c$ bekannt.

Die Berechnung der übrigen Matrix-Elemente ergibt:

$$(2\alpha\,|F|\,4\alpha_1) = (4\alpha_1\,|F|\,2\alpha) = -\frac{48\cdot\sqrt{5}}{7\cdot 35}G_2 + \frac{10\sqrt{5}}{49}G_4 = a$$

$$(2\alpha\,|F|\,4\alpha_2) = (4\alpha_2\,|F|\,2\alpha) = +\frac{10\cdot\sqrt{7}}{21}G_4 = b.$$

Somit hat die Säkulargleichung folgende Gestalt:

$$\begin{vmatrix} S-E & a & b \\ a & T-E & c \\ b & c & R-E \end{vmatrix} = 0.$$

Hieraus ergibt sich folgende Gleichung 3. Grades in E:

$$E^3 - (R+S+T)E^2 + (RS+ST+TR-a^2-b^2-c^2)E = RST - a^2R - b^2T - c^2S + 2abc.$$

b) Darstellung Γ_4

Wir führen ein:

$$S = (2\delta\,|F|\,2\delta)$$
$$T = (4\delta\,|F|\,4\delta) + ({}^1G - {}^1D).$$

Damit ist folgende Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix} S-E & (2\delta\,|F|\,4\delta) \\ (4\delta\,|F|\,2\delta) & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Aus den Tab. 13. u. 21 ist S, aus den Tab. 17 u. 25 ist T bekannt.

Für das noch fehlende Matrix-Element ergibt die Berechnung:

$$(4\delta\,|F|\,2\delta) = (2\delta\,|F|\,4\delta) = -\frac{8\sqrt{3}}{49}G_2 - \frac{80\sqrt{3}}{147}G_4 = a.$$

Somit hat die Säkulargleichung folgende Gestalt:

$$\begin{vmatrix} S-E & a \\ a & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Daraus ergibt sich:

$$E_{1,2}(\Gamma_4) = \frac{S+T}{2} \pm \sqrt{a^2 + \left(\frac{S-T}{2}\right)^2}.$$

c) Darstellung Γ_3

Wir führen ein:

$$S = (2\gamma\,|F|\,2\gamma)$$
$$T = (4\gamma\,|F|\,4\gamma) + ({}^1G - {}^1D).$$

Damit ist folgende Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix} S-E & (2\gamma\,|F|\,4\gamma) \\ (4\gamma\,|F|\,2\gamma) & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Aus den Tab. 13 u. 21 ist S, aus den Tab. 17 u. 25 ist T bekannt.

Für das noch fehlende Matrix-Element ergibt die Berechnung:

$$(4\gamma\,|F|\,2\gamma) = (2\gamma\,|F|\,4\gamma) = -\frac{8\sqrt{3}}{49}G_2 - \frac{10\sqrt{3}}{147}G_4 = a.$$

Somit hat die Säkulargleichung folgende Gestalt:

$$\begin{vmatrix} S-E & a \\ a & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Daraus ergibt sich:

$$E_{1,2}(\Gamma_3) = \frac{S+T}{2} \pm \sqrt{a^2 + \left(\frac{S-T}{2}\right)^2}.$$

d) Darstellung Γ_5.

Wir führen ein:

$$S = (2\varepsilon_1 |F| 2\varepsilon_1) = (2\varepsilon_2 |F| 2\varepsilon_2)$$
$$T = (4\varepsilon_1 |F| 4\varepsilon_1) + ({}^1G - {}^1D) = (4\varepsilon_2 |F| 4\varepsilon_2) + ({}^1G - {}^1D)$$
$$R = (4\varepsilon_3 |F| 4\varepsilon_3) + ({}^1G - {}^1D) = (4\varepsilon_4 |F| 4\varepsilon_4) + ({}^1G - {}^1D).$$

Damit ist folgende Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix}
S-E & (2\varepsilon_1|F|2\varepsilon_2) & (2\varepsilon_1|F|4\varepsilon_1) & (2\varepsilon_1|F|4\varepsilon_2) & (2\varepsilon_1|F|4\varepsilon_3) & (2\varepsilon_1|F|4\varepsilon_4) \\
(2\varepsilon_2|F|2\varepsilon_1) & S-E & (2\varepsilon_2|F|4\varepsilon_1) & (2\varepsilon_2|F|4\varepsilon_2) & (2\varepsilon_2|F|4\varepsilon_3) & (2\varepsilon_2|F|4\varepsilon_4) \\
(4\varepsilon_1|F|2\varepsilon_1) & (4\varepsilon_1|F|2\varepsilon_2) & T-E & (4\varepsilon_1|F|4\varepsilon_2) & (4\varepsilon_1|F|4\varepsilon_3) & (4\varepsilon_1|F|4\varepsilon_4) \\
(4\varepsilon_2|F|2\varepsilon_1) & (4\varepsilon_2|F|2\varepsilon_2) & (4\varepsilon_2|F|4\varepsilon_1) & T-E & (4\varepsilon_2|F|4\varepsilon_3) & (4\varepsilon_2|F|4\varepsilon_4) \\
(4\varepsilon_3|F|2\varepsilon_1) & (4\varepsilon_3|F|2\varepsilon_2) & (4\varepsilon_3|F|4\varepsilon_1) & (4\varepsilon_3|F|4\varepsilon_2) & R-E & (4\varepsilon_3|F|4\varepsilon_4) \\
(4\varepsilon_4|F|2\varepsilon_1) & (4\varepsilon_4|F|2\varepsilon_2) & (4\varepsilon_4|F|4\varepsilon_1) & (4\varepsilon_4|F|4\varepsilon_2) & (4\varepsilon_4|F|4\varepsilon_3) & R-E
\end{vmatrix} = 0.$$

Aus Tab. 13 u. 21 sind S, $(2\varepsilon_1 |F| 2\varepsilon_2) = (2\varepsilon_2 |F| 2\varepsilon_1)$, aus Tab. 17 u. 25 sind T, $(4\varepsilon_1 |F| 4\varepsilon_2) = (4\varepsilon_2 |F| 4\varepsilon_1)$, $(4\varepsilon_1 |F| 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_3 |F| 4\varepsilon_1)$, R, $(4\varepsilon_1 |F| 4\varepsilon_4) = (4\varepsilon_4 |F| 4\varepsilon_1)$, $(4\varepsilon_2 |F| 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_3 |F| 4\varepsilon_2)$, $(4\varepsilon_2 |F| 4\varepsilon_4)$, $(4\varepsilon_3 |F| 4\varepsilon_4)$ bekannt.

Die Berechnung der übrigen Matrix-Elemente ergibt:

$$(2\varepsilon_1 |F| 4\varepsilon_1) = (4\varepsilon_1 |F| 2\varepsilon_1) = -\frac{8\sqrt{6}}{49} G_2 + \frac{5\sqrt{6}}{98} G_4 = a$$
$$(2\varepsilon_1 |F| 4\varepsilon_2) = (4\varepsilon_2 |F| 2\varepsilon_1) = 0$$
$$(2\varepsilon_1 |F| 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_3 |F| 2\varepsilon_1) = -\sqrt{\frac{6}{7}} \cdot \frac{5}{6} G_4 = b$$
$$(2\varepsilon_1 |F| 4\varepsilon_4) = (4\varepsilon_4 |F| 2\varepsilon_1) = 0$$
$$(2\varepsilon_2 |F| 4\varepsilon_1) = (4\varepsilon_1 |F| 2\varepsilon_2) = 0$$
$$(2\varepsilon_2 |F| 4\varepsilon_2) = (4\varepsilon_2 |F| 2\varepsilon_2) = -\frac{8\sqrt{6}}{49} G_2 + \frac{5\sqrt{6}}{98} G_4 = a$$
$$(2\varepsilon_2 |F| 4\varepsilon_3) = (4\varepsilon_3 |F| 2\varepsilon_2) = 0$$
$$(2\varepsilon_2 |F| 4\varepsilon_4) = (4\varepsilon_4 |F| 2\varepsilon_2) = +\sqrt{\frac{6}{7}} \cdot \frac{5}{6} G_4 = -b.$$

Somit hat die Säkulargleichung folgende Gestalt

$$\begin{vmatrix} S-E & 0 & a & 0 & b & 0 \\ 0 & S-E & 0 & a & 0 & -b \\ a & 0 & T-E & 0 & c & 0 \\ 0 & a & 0 & T-E & 0 & -c \\ b & 0 & c & 0 & R-E & 0 \\ 0 & -b & 0 & -c & 0 & R-E \end{vmatrix} = 0.$$

Hieraus folgt als Bestimmungsgleichung für E die Gleichung 3. Grades

$$E^3 - (R+S+T)E^2 + (RS+ST+ST+TR-a^2-b^2-c^2)E = RST - a^2R - b^2T - c^2S + 2abc$$

Konfigurationswechselwirkung $^3P/^3F$ bei tetragonaler Symmetrie

a) Darstellung Γ_2.

Wir führen ein:

$$S = (1\beta\,|F|\,1\beta) + (^3P - {}^3F)$$
$$T = (3\beta\,|F|\,3\beta).$$

Damit ist folgende Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix} S-E & (1\beta\,|F|\,3\beta) \\ (3\beta\,|F|\,1\beta) & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Aus den Tab. 11 u. 19 ist S, aus den Tab. 15 u. 23 ist T bekannt.

Für das noch fehlende Matrix ergibt die Berechnung:

$$(1\beta\,|F|\,3\beta) = (3\beta\,|F|\,1\beta) = -\frac{24}{35}G_2 - \frac{2}{7}G_4 = a.$$

Somit hat die Säkulargleichung folgende Gestalt:

$$\begin{vmatrix} S-E & a \\ a & T-E \end{vmatrix} = 0.$$

Daraus ergibt sich

$$E_{1,2}(\Gamma_2) = \frac{S+T}{2} \pm \sqrt{a^2 + \left(\frac{S-T}{2}\right)^2}.$$

b) Darstellung Γ_5.

Wir führen ein:

$$S = (1\varepsilon_1\,|F|\,1\varepsilon_1) + (^3P - {}^3F) = (1\varepsilon_2\,|F|\,1\varepsilon_2) + (^3P - {}^3F)$$
$$T = (3\varepsilon_1\,|F|\,3\varepsilon_1) = (3\varepsilon_2\,|F|\,3\varepsilon_2)$$
$$R = (3\varepsilon_3\,|F|\,3\varepsilon_3) = (3\varepsilon_4\,|F|\,3\varepsilon_4).$$

Damit ist folgende Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix}
S-E & (1\varepsilon_1|F|1\varepsilon_2) & (1\varepsilon_1|F|3\varepsilon_1) & (1\varepsilon_1|F|3\varepsilon_2) & (1\varepsilon_1|F|3\varepsilon_3) & (1\varepsilon_1|F|3\varepsilon_4) \\
(1\varepsilon_2|F|1\varepsilon_1) & S-E & (1\varepsilon_2|F|3\varepsilon_1) & (1\varepsilon_2|F|3\varepsilon_2) & (1\varepsilon_2|F|3\varepsilon_3) & (1\varepsilon_2|F|3\varepsilon_4) \\
(3\varepsilon_1|F|1\varepsilon_1) & (3\varepsilon_1|F|1\varepsilon_2) & T-E & (3\varepsilon_1|F|3\varepsilon_2) & (3\varepsilon_1|F|3\varepsilon_3) & (3\varepsilon_1|F|3\varepsilon_4) \\
(3\varepsilon_2|F|1\varepsilon_1) & (3\varepsilon_2|F|1\varepsilon_2) & (3\varepsilon_2|F|3\varepsilon_1) & T-E & (3\varepsilon_2|F|3\varepsilon_3) & (3\varepsilon_2|F|3\varepsilon_4) \\
(3\varepsilon_3|F|1\varepsilon_1) & (3\varepsilon_3|F|1\varepsilon_2) & (3\varepsilon_3|F|3\varepsilon_1) & (3\varepsilon_3|F|3\varepsilon_2) & R-E & (3\varepsilon_3|F|3\varepsilon_4) \\
(3\varepsilon_4|F|1\varepsilon_1) & (3\varepsilon_1|F|1\varepsilon_2) & (3\varepsilon_4|F|3\varepsilon_1) & (3\varepsilon_4|F|3\varepsilon_2) & (3\varepsilon_4|F|3\varepsilon_3) & R-E
\end{vmatrix} = 0.$$

Aus Tab. 11 u. 19 sind S, $(1\varepsilon_1|F|1\varepsilon_2) = (1\varepsilon_2|F|1\varepsilon_1)$,
aus Tab. 15 u. 23 sind T_1, R_1, $(3\varepsilon_1|F|3\varepsilon_2) = (3\varepsilon_2|F|3\varepsilon_1)$, $(3\varepsilon_1|F|3\varepsilon_3)$
$= (3\varepsilon_3|F|3\varepsilon_1) = c = (3\varepsilon_1|F|3\varepsilon_4) = (3\varepsilon_4|F|3\varepsilon_1)$, $(3\varepsilon_2|F|3\varepsilon_3)$
$= (3\varepsilon_3|F|3\varepsilon_2) = -c = (3\varepsilon_2|F|3\varepsilon_4) = (3\varepsilon_4|F|3\varepsilon_2)$, $(3\varepsilon_3|F|3\varepsilon_4)$
$= (3\varepsilon_4|F|3\varepsilon_3)$ bekannt.

Die Berechnung der übrigen Matrix-Elemente ergibt:

$$\begin{aligned}
(1\varepsilon_1|F|3\varepsilon_1) &= (3\varepsilon_1|F|1\varepsilon_1) = -\frac{8\sqrt{6}}{35}G_2 + \frac{\sqrt{6}}{14}G_4 = a \\
(1\varepsilon_1|F|3\varepsilon_2) &= (3\varepsilon_2|F|1\varepsilon_1) = 0 \\
(1\varepsilon_1|F|3\varepsilon_3) &= (3\varepsilon_3|F|1\varepsilon_1) = \frac{\sqrt{10}}{6}G_4 = b \\
(1\varepsilon_1|F|3\varepsilon_4) &= (3\varepsilon_4|F|1\varepsilon_1) = 0 \\
(1\varepsilon_2|F|3\varepsilon_1) &= (3\varepsilon_1|F|1\varepsilon_2) = 0 \\
(1\varepsilon_2|F|3\varepsilon_2) &= (3\varepsilon_2|F|1\varepsilon_2) = -\frac{8\sqrt{6}}{35}G_2 + \frac{\sqrt{6}}{14}G_4 = a \\
(1\varepsilon_2|F|3\varepsilon_3) &= (3\varepsilon_3|F|1\varepsilon_2) = 0 \\
(1\varepsilon_2|F|3\varepsilon_4) &= (3\varepsilon_4|F|1\varepsilon_2) = -\frac{\sqrt{10}}{6}G_4 = -b.
\end{aligned}$$

Somit hat die Säkulargleichung folgende Gestalt:

$$\begin{vmatrix} S-E & 0 & a & 0 & b & 0 \\ 0 & S-E & 0 & a & 0 & -b \\ a & 0 & T-E & 0 & c & 0 \\ 0 & a & 0 & T-E & 0 & -c \\ b & 0 & c & 0 & R-E & 0 \\ 0 & -b & 0 & -c & 0 & R-E \end{vmatrix} = 0.$$

Hieraus folgt als Bestimmungsgleichung für E die Gleichung 3. Grades:

$$E^3 - (R + S + T)\,E^2 + (RS + ST + TR - a^2 - b^2 - c^2)\,E = RST - a^2R - b^2T - c^2S + 2abc.$$

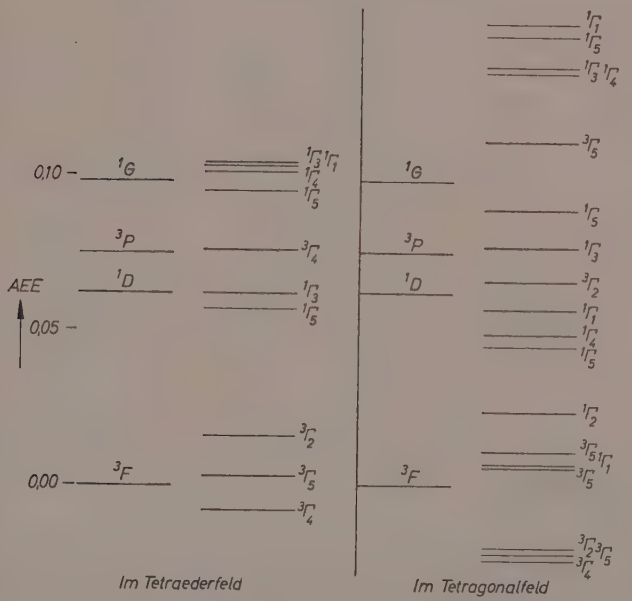


Abb. 3. Termaufspaltung des Ni^{++} mit 4 Ionenliganden $R = 1{,}8$ Å.

Setzt man nun jeweils die auf S. 318 angegebenen Zahlenwerte für die G_0, G_2 und G_4, bzw. D_0 D_2 und D_4 in die zuletzt berechneten Gleichungen für die Termaufspaltung mit Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung ein, so ergibt sich eine Aufspaltung wie sie die Abb. 3 u. 4 graphisch darstellen.

4. Variation des Abstandes R von Zentralion und Ligand.

Auf Grund der berechneten Termaufspaltung läßt sich das Auftreten von Diamagnetismus bei gewissen Komplexen noch nicht verstehen, da in Abb. 3 und 4 immer Triplett-Terme die niedrigsten Terme

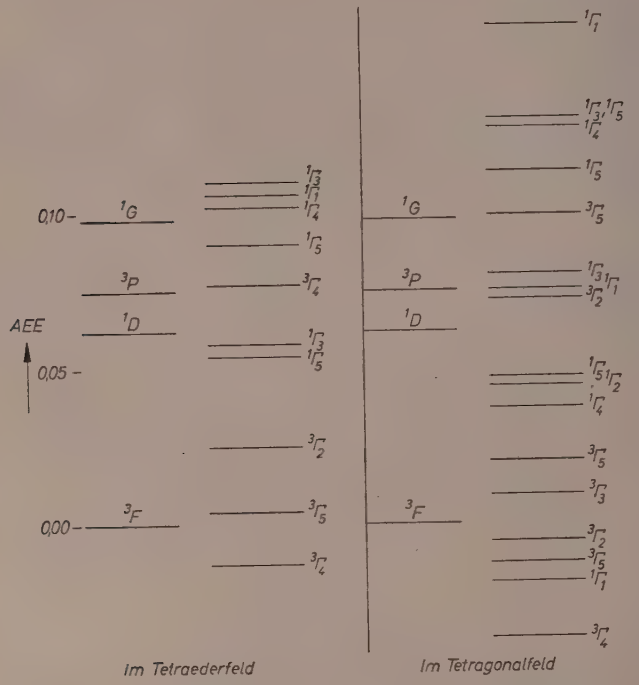


Abb. 4. Termaufspaltung des Ni^{++} mit 4 Dipolliganden R=1,8 Å.

sind. Um den experimentellen Befund vielleicht doch theoretisch erklären zu können, wiederholten wir dieselbe Rechnung mit einem etwas verkleinerten Radius. Für den neuen Radius $R = 1{,}5$ Å, d. h. $fR = 7$ sind folgende Werte in die Rechnung einzusetzen:

$$G_0 = 0{,}356 \qquad D_0 = 0{,}124$$
$$G_2 = 0{,}104 \qquad D_2 = 0{,}098$$
$$G_4 = 0{,}047 \qquad D_4 = 0{,}067$$

Das Aufspaltungsbild, das hiermit resultiert, geben die Abb. 5 und 6 wieder.

II. Diskussion der Ergebnisse.

Unsere Rechnungen haben ergeben, daß unabhängig davon, ob Ionen oder Dipole als Liganden fungieren und auch unabhängig davon, ob als Ligandenabstand 1,5 oder 1,8 Å angenommen wird, bei tetraedrischer Anordnung der Liganden der tiefste Singuletterm immer hoch

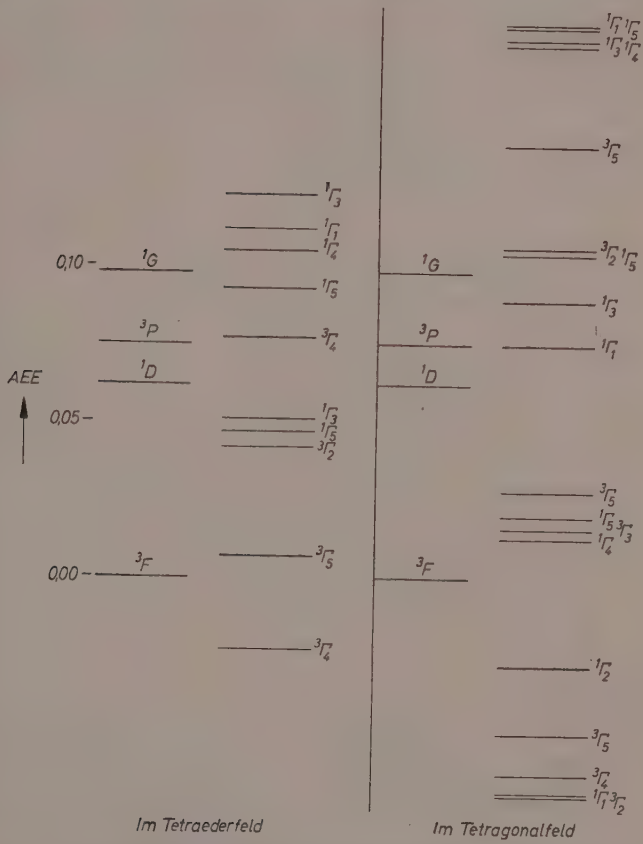


Abb. 5. Termaufspaltung des Ni^{++} mit 4 Ionenliganden ($R = 1{,}5$ Å).

über dem Triplettgrundterm liegt. Das ist in Übereinstimmung mit dem empirischen Befund, daß kein diamagnetischer tetraedrischer Nickelkomplex bekannt ist, vielmehr alle bekannten tetraedrischen Nickelkomplexe Paramagnetismus zeigen.

Bei tetragonaler Anordnung von vier Liganden bewegt sich der niedrigste Singuletterm mit abnehmendem Ligandenabstand dagegen

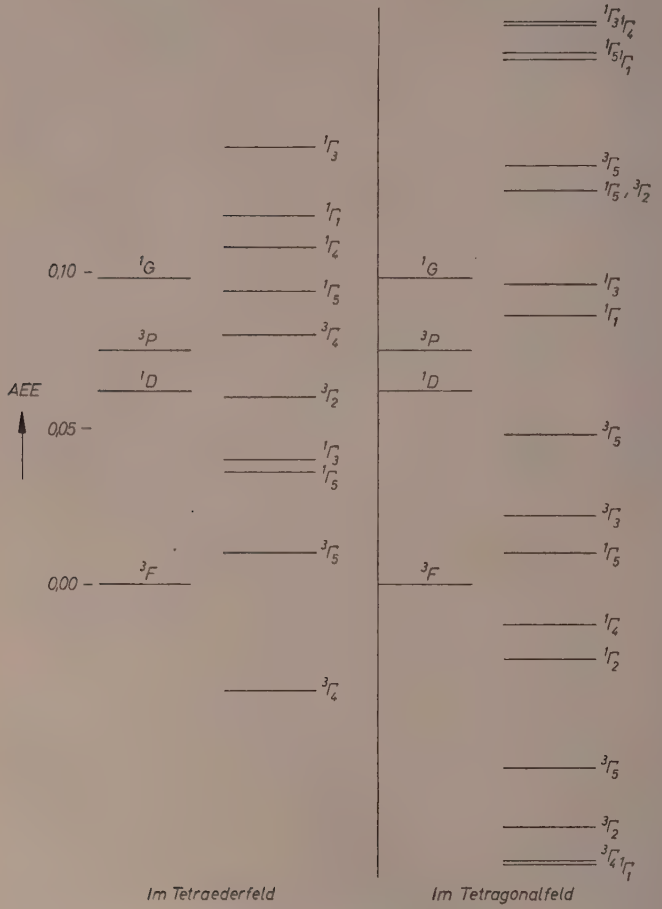


Abb. 6. Termaufspaltung des Ni^{++} mit 4 Dipolliganden (R=1,5 Å).

sehr schnell nach unten, um dann bei $R = 1{,}5$ Å den tiefsten Triplettterm sowohl in dem Falle der Ionenliganden wie in dem der Dipolliganden einzuholen bzw. knapp zu überholen. In den Fällen, in denen diese Überholung stattgefunden hat, ist Diamagnetismus zu erwarten.

Unsere Rechnungen zeigen also, daß man anomales magnetisches Verhalten von Übergangsmetallionen in Komplexen im Rahmen der MAGNUSschen elektrostatischen Theorie durchaus verstehen kann. Damit haben wir eine Vermutung VAN VLECKS[13], die dieser schon vor langer Zeit ausgesprochen hat, bestätigen können.

Unsere Rechungen zeigen aber auch, daß ebenso paramagnetische Nickelkomplexe mit planarem Bau möglich sein sollten, da die tatsächliche Überholung des tiefsten Triplettzustandes durch den tiefsten Singulettzustand kritisch vom Ligandenabstand abhängt. Es ist interessant, daß man bei der Betrachtung der Komplexionen vom Standpunkt einer Theorie aus, die den kovalenten Gesichtspunkt in den Vordergrund schiebt, diese Schlußfolgerung durchaus nicht verstehen könnte[15].

Die Tatsache schließlich, daß, unabhängig vom Ligandentyp, der tatsächliche Grundterm bei tetragonaler Anordnung immer wesentlich tiefer als bei tetraedrischer Anordnung liegt, zeigt, daß die von uns schon bei anderen Fällen diskutierten Auswirkungen der nicht strengen Kugelsymmetrie des Zentralions auf die Wechselwirkungsenergie mit den Liganden[14] bei tetraedrischer und tetragonaler Anordnung in dem Sinne verschieden sind, daß der nach der elementaren MAGNUSschen Theorie beim Übergang vom tetraedrischen zum tetragonalen Komplex nötige Energieaufwand durch den eintretenden Gewinn an Wechselwirkungsenergie mit den Liganden überkompensiert werden kann. Damit ist der entschiedene Einwand gegen die MAGNUSsche Theorie, daß sie das Zustandekommen von ebenen Komplexen der Koordinationszahl 4 nicht verständlich machen könne, entkräftet.

---

[13] J. H. VAN VLECK, J. chem. Physics **3** (1935) 803, sowie The Theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford 1932.

[14] H. HARTMANN, Theorie der Chemischen Bindung, S. 226f. Berlin 1954.

[15] (Ergänzung bei der Korrektur). Inzwischen ist eine Arbeit von C. J. BALLHAUSEN, Dan. Mat. Fys. Medd. 29, no. 8 (1955), erschienen, in der er im Rahmen unserer Theorie die *Ni(II)*-Komplexe untersucht. Unsere Arbeit ist vollständiger und ergänzt deshalb die Arbeit von BALLHAUSEN. Die Erklärung für die Existenzmöglichkeit ebener Komplexe im Rahmen der erweiterten MAGNUSschen Theorie, zu der wir kommen, gibt BALLHAUSEN nicht. Die Heranziehung von 4*d*-Zuständen im Rahmen der PAULINGschen Theorie (CRAIG, MACOLL, NYHOLM, ORGEL, SUTTON, L. E. Chem. Soc. 1954, 332) halten wir für nicht gerechtfertigt, solange nicht vollständige Energieberechnungen und nicht nur Berechnungen von Überlappungsintegralen vorliegen.

Die Aufspaltungsprodukte des ^3F-Terms haben bei tetraedrischer Anordnung und dem Ligandenabstandswert 1,5 Å Abstände von solcher Größenordnung voneinander, daß man die beobachtete Lage der beiden zu erwartenden Absorptionsbanden gut verstehen kann.

Auf die Interpretation der Spektren diamagnetischer Nickelkomplexe gehen wir später ein.

Zu den bei der Rechnung verwendeten Abstands- und Momentwerten ist schließlich noch zu sagen, daß wegen der bei der Komplexbildung eintretenden Polarisation der Liganden die Darstellung des Komplexfeldes durch ein Feld von vier Ladungen oder vier Dipolen (mit den Momentwerten der freien Ligandenmoleküle) sowieso nur eine Näherung sein kann und die Wahl der Feldparameter deshalb quantitativ nie absolut zutreffend möglich ist. Die oben gezogenen qualitativen Schlußfolgerungen scheinen uns deshalb viel wichtiger zu sein als quantitative Übereinstimmungen.

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 335—345 (1955).

Über den experimentellen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl von Polystyrolen im Bereich von M = 1000 bis 5000000 auf Grund von Sedimentations- und Diffusionsmessungen[1].

Von

G. Meyerhoff.

Mit 4 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 13. 4. 1955.)

Zusammenfassung.

Um den experimentellen Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der Viskositätszahl auch bis zum Bereich sehr niedriger Molekulargewichte sicher zu erfassen, werden mit Hilfe einer neuen Ultrazentrifugenzelle Sedimentationsmessungen an Polystyrolen kleinen Polymerisationsgrades ausgeführt. Aus der Sedimentationskonstante in Verbindung mit der gleichfalls gemessenen Diffusionskonstanten wird das Molekulargewicht M_{UZ} berechnet.

Bisher wurden Molekulargewichtsbestimmungen an niedrigen Polymeren nur mit Methoden ausgeführt, die einen Zahlendurchschnitt M_n liefern. Das mit der Ultrazentrifuge ermittelte Molekulargewicht M_{UZ} stellt dagegen nahezu einen Gewichtsdurchschnitt M_w dar. Da die Viskositätszahl $[\eta]$ gleichfalls auf einen Gewichtsdurchschnitt anspricht, läßt sich durch die hier ausgeführten Bestimmungen von M_{UZ} die Funktion $[\eta] = f(M)$ erheblich genauer festlegen als durch die zur Zeit bekannten Messungen mit Hilfe des osmotischen Druckes und seiner kolligativen Eigenschaften.

Durch M_{UZ} erhält man also eine recht genaue Eichkurve für die Viskositätszahl, so daß man für Polystyrole zwischen $M = 1000$ und 5000000 die Molekulargewichte von Polystyrol durch die relativ einfache Bestimmung von $[\eta]$ ermitteln kann.

1. Einleitung.

Eine physikalisch besonders interessante Größe ist die Viskosität, die ein Stoff in gelöstem Zustand aufweist. Sie ist definiert durch die Viskositätszahl $[\eta]$, die als hydrodynamische Größe abhängig ist von der Form und dem Molekulargewicht des Moleküls. Daher ist es bei

[1] 38. Mitteilung über Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen. 37. Mitteilung: G. Meyerhoff, Makromolekulare Chem. **15** (1955) 68.

bekannter Viskosität und bekanntem Molekulargewicht möglich, mit Hilfe der Hydrodynamik Aufschlüsse über die Gestalt des gelösten Moleküls zu erhalten, wie es in einer folgenden Arbeit[2] durchgeführt wird.

Während über das Verhalten der Viskosität von hochmolekularen und auch niedermolekularen Substanzen eine große Anzahl von Untersuchungen theoretischer und experimenteller Art vorliegt, wurde der dazwischen liegende Bereich der Hemikolloide bisher etwas vernachlässigt, obwohl ihm als Bindeglied eine ganz spezielle Bedeutung zukommt. Deswegen sollen hier insbesondere Substanzen mit Molekulargewichten von $M = 1000$ bis 10000 näher untersucht werden, wobei es zunächst erforderlich ist, experimentell einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl und dem Molekulargewicht im hemikolloiden Bereich zu ermitteln. Dies erfolgt in der vorliegenden Arbeit unter Verwendung einer kürzlich entwickelten neuen Meßmethodik für die Bestimmung kleiner Sedimentationskonstanten.

Durch mehrere in der letzten Zeit erschienene Veröffentlichungen lenkte G. V. Schulz das Interesse auf den als Bindeglied so wichtigen Bereich der Hemikolloide. Es gelang ihm einmal gemeinsam mit H. Marzolph[3], das andere Mal mit K. G. Schön[4] die klassischen Verfahren der Kryoskopie und der Ebullioskopie derart zu verfeinern, daß diese bis zu Molekulargewichten der Größenordnung 10^4 angewandt werden konnten. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die derart erhaltenen Durchschnittswerte des Molekulargewichtes und der Viskositätszahl nicht dieselben sind. Kryoskopie und Ebullioskopie ergeben ebenso wie der osmotische Druck einen Zahlendurchschnitt M_n des Molekulargewichtes, wogegen die Viskositätszahl nahezu einen Gewichtsdurchschnitt M_w darstellt[5].

Bei synthetischen Polymeren sind in einem Präparat stets viele verschiedene Polymerisationsgrade gleichzeitig vorhanden. Diese Uneinheitlichkeit wirkt sich so aus, daß der Zahlendurchschnitt des Molekulargewichtes kleiner als der Gewichtsdurchschnitt ausfällt ($M_n < M_w$). Zu einer bestimmten Viskositätszahl $[\eta]$ gehört nur ein

[2] G. Meyerhoff, Z. physik. Chem. (nachfolgende Arbeit).

[3] H. Marzolph und G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. **13** (1954) 120.

[4] K. G. Schön und G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Neue Folge **2** (1954) 197.

[5] G. Meyerhoff, Makromolekulare Chem. **12** (1954) 61.

Wert M_w, aber je nach dem Grad der Uneinheitlichkeit des Polymeren können sehr verschiedene Werte M_n demselben $[\eta]$ zugeordnet werden.

Weiter ist zu bedenken, daß die beiden Verfahren der Messung des osmotischen Druckes einerseits und der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung andererseits beide infolge des durch die Beziehung

$$M_n = \Sigma c_i / \Sigma \frac{c_i}{M_i} \tag{1}$$

gegebenen Zahlendurchschnittes recht empfindlich gegen kleine Veränderungen im prozentualen Anteil c_i einer Molekulargewichtskomponente der polymolekularen Substanz sind. Daher bewirkt beim osmotischen Druck eine auch nur geringe Diffusion von niedrigen Polymerisationsgraden durch die Membran ein zu hohes gemessenes Molekulargewicht, während eine eventuelle Anwesenheit von niedermolekularen Verunreinigungen kaum einen Einfluß hat. Jedoch sind derartige Verunreinigungen bei der Kryoskopie und Ebullioskopie von beträchtlichem Einfluß, indem sie das gemessene Molekulargewicht zu niedrig erscheinen lassen. Es liegt also eine Unstetigkeit beim Übergang von der einen zur anderen Methode vor, da der zu erwartende Fehler hier sein Vorzeichen wechselt. Untersucht man jedoch extrem reine Präparate, wie es bei[3] und[4] weitgehend der Fall war, so kann der Fehler so klein gehalten werden, daß keine Unstetigkeit mehr bemerkt wird.

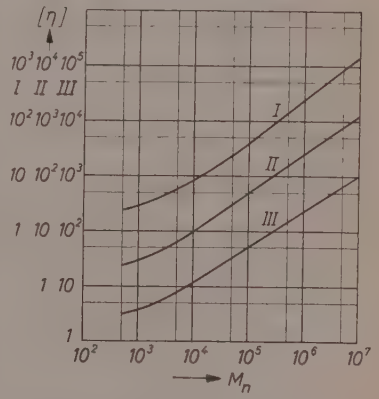


Abb. 1. Abhängigkeit der Viskositätszahl $[\eta]$ ($cm^3\ g^{-1}$) vom Molekulargewicht auf Grund kryoskopischer, ebullioskopischer und osmotischer Messungen
I Polymethacrylsäuremethylester in Benzol; *II* Polystyrol in Benzol; *III* Polyisobutylen in Diisobutylen.

Diese Tatsachen sind zu berücksichtigen, wenn wir die Abb. 1 betrachten, in der die osmotischen und kryoskopischen bzw. ebullioskopischen Molekulargewichte zusammen aufgetragen sind. Hierbei ist die untere Grenze des osmotischen Druckes etwa gleich der oberen Grenze der Kryoskopie und Ebullioskopie. Die Kurve I zeigt den Zusammenhang zwischen $[\eta]$ und M für Polystyrol, Kurve II für

Polymethacrylat in Benzol und Kurve III schließlich für Polyisobutylen in Diisobutylen. In dieser Darstellung sind der Übersichtlichkeit halber die einzelnen Meßpunkte nicht eingezeichnet, da über die hierzu benutzten Messungen bereits an anderer Stelle[3, 4, 6] ausführlich berichtet wurde.

In der gewählten Darstellungsweise durch doppeltlogarithmische Koordinaten zeigt es sich, daß für alle drei polymeren Substanzen der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl für höhere Polymerisationsgrade durch eine Funktion

$$[\eta] = K \cdot M^a \qquad (2)$$

dargestellt werden kann, in der sowohl K als auch a Konstanten sind. Im hemikolloiden Bereich dagegen verläuft die Funktion derart, daß der Exponent a der Gl. (2) mit zunehmendem Molekulargewicht zunimmt, was in völligem Gegensatz zu den bekannten Theorien der Viskosität von P. Debye und A. M. Bueche[7], J. G. Kirkwood und J. Riseman[8], A. Petelin[9] und Ch. Sadron[10] steht, die alle verlangen, daß a mit wachsendem Polymerisationsgrad abnimmt.

Nun kann der durch die Abb. 1 gegebene Kurvenverlauf wegen der beschriebenen Fehlerquellen bei den hierbei benutzten Zahlendurchschnitten noch nicht als völlig gesichert angesehen werden, da sich, wie erwähnt, die Polymolekularität der gemessenen Fraktion auf den oberen und unteren Teil der Kurven in etwas verschiedener Weise auswirken könnte. Daher ist es sehr wünschenswert, $[\eta]$ und M mit Verfahren zu messen, die möglichst genau den gleichen Mittelwert für diese beiden Größen liefern.

Wie G. Meyerhoff[11] durch Messungen an Präparaten von sehr verschiedener Uneinheitlichkeit zeigen konnte, ist das mit Hilfe der Sedimentation in der Ultrazentrifuge und der Diffusion ermittelte Molekulargewicht im Vergleich mit $[\eta]$ weitgehend unabhängig davon, wie scharf ein Präparat fraktioniert ist oder nicht. Dasselbe ist für die Lichtzerstreuung zu erwarten, die ebenso wie die Ultrazentrifuge einen Durchschnittswert liefert, der sehr nahe bei einem Gewichtsdurchschnitt liegt. Allerdings liegt die untere Grenze, bis zu der man mit

[6] G. Meyerhoff, J. Polymer. Sci., Torino-Milano-Sonderheft.
[7] P. Debye und A. M. Bueche, J. chem. Physics **16** (1948) 573.
[8] J. G. Kirkwood und J. Riseman, J. chem. Physics **16** (1948) 565.
[9] A. Petelin, Vortrag: Grosses molecules en solution. Paris 1948.
[10] Ch. Sadron, J. Polymer. Sci. **6** (1948) 812.
[11] G. Meyerhoff, Makromolekulare Chem. **12** (1954) 45.

diesen Methoden Molekulargewichte zuverlässig bestimmen kann, bei etwa $M = 1{,}5 \cdot 10^4$, so daß sich der hemikolloide Bereich mit ihnen nur erfassen läßt, wenn man beträchtliche Fehlergrenzen in Kauf nimmt. Die einzigen, bisher bekannt gewordenen Messungen an Gewichtsdurchschnitten, die noch unter diese Grenze herabreichen, sind die Lichtzerstreuungsmessungen von P. Outer, C. J. Carr und B. H. Zimm[12], die Polystyrol im Bereich von $M_w = 2{,}5 \cdot 10^3$ bis

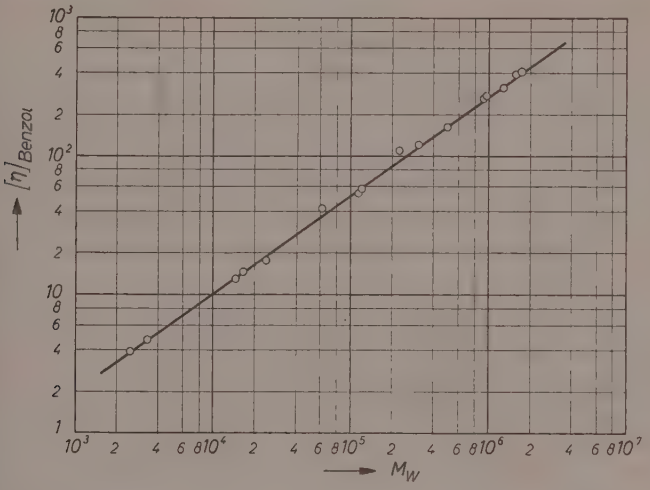


Abb. 2. Lichtzerstreuungsmessungen an Polystyrolen $[\eta] = f(M)$.

$1{,}8 \cdot 10^6$ untersuchten. Ihre Ergebnisse sind in der Abb. 2 aufgezeichnet, wobei sich ergibt, daß der Zusammenhang zwischen log $[\eta]$ und log M über den gesamten Bereich linear zu sein scheint, was im Gegensatz zum Verlauf der Abb. 1 steht.

Allerdings ist der Unterschied nicht groß, so daß er leicht aus der großen Fehlergrenze resultieren kann, die infolge der schwierigen Extrapolation zur Konzentration Null für die beiden niedrigsten Molekulargewichte ($M = 2{,}5 \cdot 10^3$; $M = 3{,}3 \cdot 10^3$) bei diesen Messungen zu erwarten ist (weitere Lichtzerstreuungsmessungen derart niedriger M-Werte wurden meines Wissens weder von diesen noch anderen Autoren an Polymerhomologen durchgeführt). Da es nach

[12] P. Outer, C. J. Carr und B. H. Zimm, J. chem. Physics 18 (1950) 830.

diesen Messungen sein könnte, daß in doppeltlogarithmischer Darstellung für alle, auch die niedrigsten Polymerisationsgrade, ein linearer Zusammenhang zwischen $[\eta]$ und M vorhanden ist und der andersartige Verlauf der Abb. 1 also durch die Schwierigkeiten des Vergleiches von Zahlendurchschnittswerten M_n mit dem Gewichtsdurchschnitt von $[\eta]$ bedingt ist, sollte zur weiteren Klärung dieser Frage neues experimentelles Material gesammelt werden.

2. Versuchsmethode.

Für die Anwendung von Ultrazentrifugenmessungen auf die Bestimmung hemikolloider Molekulargewichte mußte erst eine neue Meßtechnik entwickelt werden, die auch in diesem Bereich ein genaues Messen erlaubt. Dies geschah durch die Konstruktion einer neuen Ultrazentrifugenzelle, welche es durch eine automatische Unterschichtung ermöglicht, in der Zellenmitte eine künstliche Grenzschicht herzustellen. Man hat dadurch den Vorteil, daß die Sedimentationsbewegung nicht wie sonst am Meniskus, sondern in der Zellenmitte beginnt. Mit diesem Prinzip ist man in der Lage, beträchtlich niedrigere Molekulargewichte als bisher in der Ultrazentrifuge zu vermessen. Bei niedrigen Polymerisationsgraden gehört zu einer kleinen Sedimentationsgeschwindigkeit nämlich eine sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeit, daher wurde mit der üblichen Meßtechnik bei Molekulargewichten von etwa $1{,}5 \cdot 10^4$ eine Grenze erreicht, an der die schnelle Diffusion die Sedimentationskurve verflachen ließ, bevor deren Maximum genügend weit vom Meniskus weggewandert war, um eine einwandfreie Messung der Bewegung des Gipfels der Sedimentationskurve zu erlauben. Mit der neuen Zelle dagegen ist es jetzt möglich, da das Maximum der Sedimentationskurve sich nicht erst vom Meniskus lösen muß, man es somit sofort beobachten kann, auch sehr kleine Bewegungen des Gipfels zu verfolgen. Nähere Einzelheiten dieser Unterschichtungszelle, die für organische und wäßrige Lösungsmittel gleichermaßen gut geeignet ist, werden anderweitig beschrieben[13].

Für die Diffusionsmessungen wurde eine speziell für die Verwendung von organischen Lösungsmitteln entworfene Schieberzelle verwendet[14].

---

[13] G. Meyerhoff, Makromolekulare Chem. **16** (1955) 68.

[14] G. Meyerhoff, Makromolekulare Chem. **6** (1950) 161.

Als Optik gelangte bei den Sedimentationsmessungen teils die Methode von PHILPOT-SVENSSON, teils die LAMMsche Skalenmethode, bei den Diffusionsmessungen stets die Skalenmethode zur Anwendung. Die Auswertung der Skalenaufnahmen erfolgte nach einem vor einiger Zeit beschriebenen Prinzip, bei dem die Differenzen von einer vergrößerten Darstellung der gegenübergestellten verzerrten und unverzerrten Skalen entnommen wurde[15].

3. Versuchsergebnisse.

Mit der neuen Unterschichtungszelle wurde an vier verschieden fraktionierten Polystyrolen von $M \approx 10^3$ bis $2 \cdot 10^4$ und mit einer üblichen Zelle an drei weiteren fraktionierten Polystyrolen von höherem Molekulargewicht die Sedimentationskonstante s bestimmt. Diese und die Diffusionskonstanten D sind in der Tab. 1 aufgeführt, und zwar zunächst die bei den verschiedenen endlichen Konzentrationen (c in g cm^{-3}) gemessenen Werte, sodann die Grenzwerte, die sich hieraus durch Extrapolation für $c = 0$ ergeben. Als Lösungsmittel wurde bei allen Messungen Toluol verwendet.

Bei den niedrigen Molekulargewichten ist die Konzentrationsabhängigkeit von s und D sehr gering, so daß die Extrapolation nach $c = 0$ leicht auszuführen ist. Bei den höheren Molekulargewichten wurde s_0 graphisch ermittelt, einmal aus $s = f(c)$ und zur Kontrolle aus $\frac{1}{s} = f(c)$, wie bereits früher beschrieben[16].

Aus den s_0- und D_0-Werten ergibt sich nach der SVEDBERGschen Formel

$$M_{VZ} = \frac{s_0 RT}{D_0 (1 - V_2 \varrho)} \qquad (3)$$

[15] G. MEYERHOFF, Makromolekulare Chem. **6** (1950) 197. — Dasselbe Prinzip wurde kürzlich von G. SCHUMACHER [Chemie-Ing.-Techn. **27** (1955) 294] nochmals beschrieben, obwohl es seit 1950 bekannt ist. Unveröffentlicht ist hier lediglich eine Vorrichtung zum Aufzeichnen der Kurve. Eine analoge Apparatur befindet sich jedoch auch in unserem Institut seit einem Jahr in Benutzung. Da die hiesige Apparatur, die von Herrn R. KLEIN entwickelt wurde, gegenüber der SCHUMACHERschen Lösung einige Vorteile aufzuweisen scheint (gleichzeitige numerische Festlegung der Abszissenhöhe u. a.), soll diese Weiterentwicklung von[15], an anderer Stelle noch gesondert beschrieben werden. Die Skalenaufnahmen der vorliegenden Versuchsreihe wurde mit der KLEINschen Apparatur ausgewertet.

[16] G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. **7** (1951) 294.

Tabelle 1. Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentations- und Diffusionskonstanten.

Präparat	$c \cdot 10^3$	$s \cdot 10^{13}$	$c \cdot 10^3$	$D_m \cdot 10^7$	$D_A \cdot 10^7$
PST *Ge*	14,6	1,80	20,0	—	48,8
	10,8	0,44			
	7,3	0,44	10,0	49,2	49,0
	4,4	0,44			
	0	0,44	0	49,0	
PST *Ol*	15,0	0,66	8,0	36,5	36,2
	10,0	0,65			
	5,0	0,67	4,0	—	37,0
	0	0,66	0	36,5	
PST V_2	7,9	1,07	10,0	22,1	22,0
	4,0	1,075	10,0	—	22,4
	2,6	1,08	7,0	—	21,9
	0	1,08	0	22,0	
PST II_{31}	3,1	1,80	8,0	12,1	11,9
	2,05	1,80	5,0	—	11,9
	1,54	1,79			
	1,03	1,83	4,0	—	11,7
	0	1,82	0	11,8	
PST $K_3 4c$	2,4	3,68	6,0	4,35	4,30
	1,4	3,86	4,0	4,20	4,25
	0,95	4,01	2,0	4,24	4,30
	0,45	4,25	—	—	—
	0	4,45	0	4,30	
PST V_{22}	3,75	3,95	4,0	2,75	2,80
	1,90	5,01	3,0	—	2,65
	0,95	5,80	2,0	2,62	2,64
	0	7,00	0	2,65	
PST II-26-52	4,3	4,31	7,5	2,36	2,33
	2,2	5,69	5	2,17	2,16
	1,1	6,72	2,5	2,07	2,07
	0,6	7,60			
	0,4	7,88	—	—	—
	0	8,75	0	2,02	

das Ultrazentrifugenmolekulargewicht, wobei ϱ die Dichte des Lösungsmittels und V_2 das partielle spezifische Volumen des Polymeren in Lösung darstellen. Für Polystyrol wurde überall der Wert $V_2 = 0{,}91\ \mathrm{cm^3\,g^{-1}}$ gesetzt, mit Ausnahme der niedrigsten Substanz,

bei der als einziger die Polymerisation durch Schwefelsäure erfolgte. Für dies PST *Ge* ist nach Messungen von M. HOFFMANN[17] in Toluol der Wert $V_2 = 0{,}94\ \mathrm{cm^3\ g^{-1}}$ zu nehmen.

Die Tab. 2 zeigt die Viskositätszahl in Benzol (Konzentration in $\mathrm{g\ cm^{-3}}$), die Grenzwerte der Sedimentations- und Diffusionskonstanten in Toluol und die nach Gl. (3) berechneten Molekulargewichte.

Tabelle 2. Molekulargewicht M_{UZ} und Viskositätszahlen für verschiedene fraktionierte Polystyrole.

Präparat	$[\eta]C_6H_6$	$s_0 \cdot 10^{13}$	$D_0 \cdot 10^7$	M_{UZ}
PST *Ge*	2,90	0,44	49,0	1180
PST *Ol*	3,80	0,66	36,5	2170
PST IV_2	6,40	1,08	22,0	5900
PST II_{31}	13,7	1,82	11,8	18500
PST K_34c	51,5	4,45	4,30	124000
PST V_{22}	110	7,00	2,65	313000
PST II-26-52	162	8,75	2,02	520000

Da häufig der Zusammenhang zwischen der Sedimentationskonstante allein und ebenso der Diffusionskonstante allein und dem Molekulargewicht von Interesse ist, sind in der Abb. 3 s_0 und D_0 als Funktion von M_{UZ} aufgetragen. Es ergibt sich hierbei ein sehr eindeutiger Zusammenhang, wobei sich im linearen Bereich unserer Darstellung $s_0 \sim M^{0{,}47}$ und $D_0 \sim M^{-0{,}53}$ ergeben.

Die einzelnen Ultrazentrifugenmolekulargewichte sind in der Abb. 4 wieder als Funktion von $[\eta]$ dargestellt, wobei gleichzeitig die Ergebnisse anderer Autoren von Molekulargewichtsbestimmungen an Gewichtsdurchschnitten mit eingezeichnet sind. Unsere Ultrazentrifugenmessungen bestätigen also das für Zahlendurchschnitte durch die Abb. 1 gegebene Verhalten der Funktion $[\eta] = f(M)$. Auch hier nimmt der Exponent a der Gl. (2) allmählich zu, um schließlich einen über viele Größenordnungen von M konstanten Wert $a = 0{,}72$ zu erreichen.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden keine höheren Molekulargewichte als $M \approx 5 \cdot 10^6$ vermessen, da bei den Polystyrolen häufig eine Verzweigung auftritt, die jedoch bis zu dieser Grenze im allgemeinen noch keinen großen Einfluß auf die Beziehung $[\eta] = f(M)$ hat[18]. Der Verzweigungseinfluß wird mit zunehmendem Polymeri-

[17] M. HOFFMANN, Dissertation. Mainz 1955.

[18] G. V. SCHULZ, G. HENRICI und S. OLIVE, J. Polymer. Sci. **17**, 45 (1955).

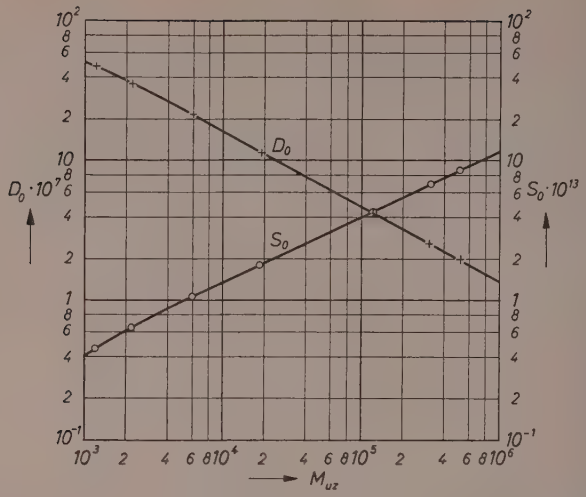


Abb. 3. Sedimentations- und Diffusionskonstante als Funktion des Molekulargewichtes für Polystyrol in Toluol.

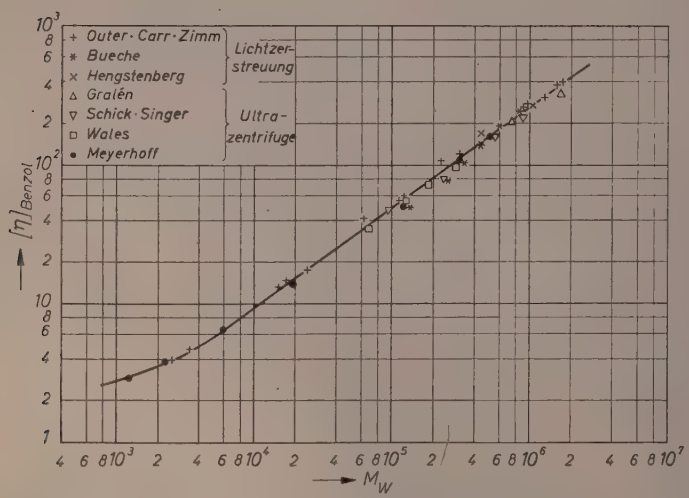


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Lichtzerstreuungs- und Ultrazentrifugenmolekulargewichten und der Viskositätszahl für fraktionierte Polystyrole in Toluol. Die vollen Kreise stellen die in dieser Arbeit bestimmten Molekulargewichte dar.

sationsgrad stärker, deswegen sind über die mit dieser Frage zusammenhängenden Probleme in unserem Institut gesonderte Untersuchungen im Gange.

Im linearen Bereich der Abb. 4 läßt sich für fraktionierte Polystyrole, deren Viskosität in Benzol gemessen ist, schreiben

$$[\eta] = 1{,}23 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0{,}72} . \qquad (2a)$$

Vergleicht man die durch die Abb. 4 für Gewichtsdurchschnitte gegebene Funktion mit der für Zahlendurchschnitte ermittelten (Kurve II der Abb. 1), so zeigt es sich, daß die beiden Durchschnittswerte im gesamten Meßbereich sehr nahe beieinander liegen. Für eine genauere Betrachtung der Zahlenmolekulargewichte in Abhängigkeit von der Viskositätszahl wird auf die zitierten Veröffentlichungen[6] und[3] verwiesen, aus denen zu ersehen ist, daß die experimentellen M_n-Werte eine noch größere Streuung aufweisen als die hier untersuchten M_w-Werte.

Die physikalische Deutung des experimentellen Befundes, der den bekannten Viskositätstheorien widerspricht, soll in einer anschließenden Arbeit durchgeführt werden[2].

Mit der Messung der Viskositätszahl allein ist es nicht möglich, Absolutwerte für das Molekulargewicht zu erhalten. Die Abb. 4 liefert jedoch eine Eichkurve von $[\eta]$ für Polystyrole in Benzol, der man, nachdem die verhältnismäßig leicht und genau zu messende Viskositätszahl eines Präparates bekannt ist, das zugehörige Molekulargewicht entnehmen kann. Der Fehler des derart bestimmten Polymerisationsgrades wird recht klein sein, da die Kurve der Abb. 4 einen Mittelwert darstellt und somit einen kleineren Fehler aufweisen dürfte als die einzelnen M_{VZ}-Punkte. Außerdem ist die gefundene Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung weitgehend unabhängig von der Uneinheitlichkeit der einzelnen Substanzen. Die Eichkurve ist demnach von großem Wert für alle Untersuchungen, bei denen man rasch und ohne großen Aufwand Molekulargewichte zu bestimmen hat, was z. B. bei vielen technischen Problemen und bei Arbeiten über die Reaktionskinetik von Polystyrolen der Fall ist.

Fräulein D. Kluth und Herrn R. Klein danke ich für ihre Hilfe bei der Ausführung und der Auswertung der Messungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt Dank für die von ihr gewährte finanzielle Unterstützung.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 346—363 (1955).

Über den Einfluß der Form des gelösten Moleküls auf das Viskositätsverhalten im Grenzbereich zwischen Nieder- und Hochmolekularen.

Von

G. Meyerhoff.

Mit 5 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 24. 3. 1955.)

Zusammenfassung.

Es bestand bisher eine Diskrepanz zwischen dem theoretisch vorhergesagten und dem experimentell bestimmten Viskositätsverhalten von polymeren Molekülen besonders im hemikolloiden Bereich (M bis etwa 10^4). Dieser Unterschied läßt sich erklären, wenn man zusätzlich zu den bekannten Viskositätstheorien noch die Tatsache berücksichtigt, daß ein statistisches Kettenmolekül bei kleinen Polymerisationsgraden im Mittel eine langgestrecktere Form als bei hohen aufweist. Mit diesem zusätzlichen Faktor ist die Beziehung für die Viskosität in der

$$[\eta] = K' \cdot f\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \cdot M^a \tag{18}$$

Form zu schreiben, wobei a_1/a_2 das Verhältnis der mittleren Längen- zur mittleren Querausdehnung des Kettenmoleküls und K und a Konstanten bedeuten sollen. Das Querschnittsverhältnis nähert sich mit wachsendem Molekulargewicht von größeren Werten kommend asymptotisch dem Wert 2, den es dann für alle Polymerisationsgrade beibehält. Der zugehörige Faktor $f(a_1/a_2)$ wird der Theorie der Ellipsoidsuspensionen entnommen, er nimmt bei kleiner Kettengliederzahl n mit fallendem n zu. Durch diesen veränderlichen Faktor $f(a_1/a_2)$ wird das experimentelle Verhalten zumindest qualitativ richtig wiedergegeben.

Für große Molekulargewichte ist das Querschnittsverhältnis konstant $= 2$; hierzu gehört ein gleichfalls konstanter Faktor $f(a_1/a_2)$, so daß für große M unsere Beziehung in die bekannte Gleichung

$$[\eta] = K \cdot M^a \tag{3}$$

übergeht, in der K dann eine wirkliche Konstante ist.

Das Achsenverhältnis des Moleküls wird aus dem Durchmesser eines statistischen Knäuels mit vollkommen freier Drehbarkeit berechnet, indem zusätzlich die Behinderung berücksichtigt wird, die nahe beieinander sitzende

Glieder einer Kette aufeinander ausüben. Die Beschränkung der freien Drehbarkeit wird durch den gesperrten Bogen ausgedrückt, dessen Betreten für das Kettenglied bei seiner Rotation um den Valenzwinkel verboten ist.

Bei dem durchgerechneten Beispiel von Polystyrol in Benzol ergibt sich eine Behinderung von der Größe, daß gerade etwa die Hälfte des Bogens für das Kettenglied gesperrt ist, während es sich auf der übrigen Hälfte, die zur Transstellung hin liegt, mit einer auf dieser überall gleichen Wahrscheinlichkeit bewegen kann. In diesem Fall ist also der gesperrte Bogen etwa $= 180°$.

1. Einleitung.

In einer vorangegangenen Arbeit[1] wurde der Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl $[\eta]$ und dem Molekulargewicht M polymerer Substanzen im Bereich der Hemikolloide, d. h. von Substanzen, die weder zu den eigentlichen Niedermolekularen noch zu den Hochmolekularen gerechnet werden können, untersucht. Hierbei ergab sich, daß auch unter Anlegung strengster Maßstäbe das Experiment ein Verhalten zeigt, das in völligem Gegensatz zu den Voraussagen der Theorien der Viskosität steht, wie sie von P. Debye und A. M. Bueche[2], J. G. Kirkwood und J. Riseman[3, 4], A. Peterlin[5] und Ch. Sadron[6] entwickelt wurden. Trägt man nämlich $[\eta] = f(M)$ in doppeltlogarithmischen Koordinaten auf (vgl. z. B. Abb. 1 der voranstehenden Arbeit[1]), so ergibt sich bei hohen Molekulargewichten ein linearer Zusammenhang, während bei niedrigen Molekulargewichten die Viskositätskurve von der hierdurch gegebenen Geraden nach oben abweicht. Die Viskositätstheorie verlangt nun genau das umgekehrte Verhalten, d. h. eine zunehmende Krümmung der Viskositätskurve nach unten mit fallendem Molekulargewicht.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich der experimentelle Befund theoretisch wiedergeben läßt, wenn man die Form des gelösten Moleküls berücksichtigt. Bisher ging die Theorie von der Annahme aus, daß die Form polymerer Moleküle für alle Polymerisationsgrade annähernd eine Kugel, jedoch zumindest konstant ist. Dies trifft nun für niedrige Molekulargewichte nicht mehr zu, vielmehr gehört zu einem kleinen M eine langgestrecktere Form als zu einem großen M.

[1] G. Meyerhoff, Z. physik. Chem. Neue Folge (voranstehende Arbeit).
[2] P. Debye und A. M. Bueche, J. chem. Physics **16** (1948) 573.
[3] J. G. Kirkwood und J. Riseman, J. chem. Physics **16** (1948) 565.
[4] J. G. Kirkwood und J. Riseman, J. chem. Physics **22** (1954) 1626.
[5] A. Peterlin, Vortrag: Grosses molecules en solution. Paris 1948.
[6] Ch. Sadron, J. Polymer. Sci. **6** (1948) 812.

Diese Abhängigkeit der Form des gelösten Moleküls vom Polymerisationsgrad wird untersucht, wobei die Statistik der Makromoleküle auf kleine Kettengliederzahlen ausgedehnt werden muß. Anschließend wird am Beispiel der sehr genau vermessenen Polystyrole gezeigt, wie sich die derart berechnete Form des Moleküls auf die Viskosität auswirkt.

2. Hydrodynamische Grundlagen.

Der hemikolloide Bereich stellt das Bindeglied zwischen den niedermolekularen und den hochmolekularen Substanzen dar. Es ist daher naheliegend, wenn man das Viskositätsverhalten der Hemikolloide theoretisch erfassen will, Anschluß zu suchen an die bereits bestehenden Theorien, die einerseits für niedermolekulare Lösungen, ausgehend von A. Einsteins[7] Viskositätsgleichung, andererseits für hochmolekulare Lösungen, wie sie auf Grund statistischer Überlegungen zuerst von W. Kuhn[8] und E. Guth und H. Mark[9] aufgestellt sind. A. Einstein erhält auf Grund rein hydrodynamischer Berechnungen für die Viskositätszahl von Kugelsuspensionen die Beziehung

$$\eta_{sp} = 2{,}5 \cdot c_v\,, \tag{1}$$

worin η_{sp} die spezifische Viskosität[10] und c_v die Volumenkonzentration bedeuten. Unter den gleichen Voraussetzungen läßt sich auch die Viskosität von Ellipsoidsuspensionen berechnen, sie ergibt sich nach H. und W. Kuhn[11] zu

$$\eta_{sp} = c_v\left[\frac{4}{15}A_1 + \frac{1}{3}A_2 + \frac{2}{3}A_3 + B_0\right]. \tag{1a}$$

Die Terme A sind von G. B. Jeffery[12] und R. Eisenschitz[13] aus der in mechanische Energie verwandelten Wärme der Strömung berechnet. Sie erfassen den Einfluß der Rotationsbewegung des Ellipsoides und zwei Anteile, die sich bei parallel und senkrecht zur Strömungsrichtung stehender Symmetrieachse ergeben. Durch B_0 berücksichtigen H. und W. Kuhn[11] zusätzlich die durch Diffusion ent-

[7] A. Einstein, Ann. Physik (4) **19** (1906) 289; **31** (1911) 591.

[8] W. Kuhn, Kolloid-Z. **68** (1934) 2.

[9] E. Guth und H. Mark, Mh. Chem. **65** (1934) 93.

[10] $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, wenn η_r gleich dem Verhältnis der Zähigkeit von Lösung und Lösungsmittel ist.

[11] H. und W. Kuhn, Helv. chim. Acta **28** (1945) 97.

[12] G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **102** (1922) 161.

[13] R. Eisenschitz, Z. physik. Chem. Abt. A **163** (1933) 133.

stehende Reibungswärme, die auftritt, wenn die BROWNsche Bewegung einer Orientierung der Teilchen in Strömungsrichtung entgegenwirkt.

Die Abb. 1 zeigt den Verlauf dieser Funktion η_{sp}/c_v in Abhängigkeit vom Seitenverhältnis a_1/a_2 für langgestreckte Rotationsellipsoide (große Hauptachse $= a_1$, kleine Hauptachse $= a_2$).

Statt der Gl. (4a) können wir auch eine gleichfalls von H. und W. KUHN[11] angegebene Näherungsformel verwenden:

$$\eta_{sp} = c_v\left[2{,}5 + 0{,}4075\left(\frac{a_1}{a_2} - 1\right)^{1{,}508}\right], \qquad (1\,b)$$

die für Achsenverhältnisse von 1 bis 15 gültig ist.

Diese Gl. (1) bis (1b) sind unter der Annahme aufgestellt, daß sich die Kugel bzw. das Ellipsoid in einem Lösungsmittel befinden, das ein Kontinuum darstellt. Die Feinstruktur der gelösten und der Lösungsmittelmoleküle ist also ebenso vernachlässigt, wie die Wechselwirkungskräfte zwischen den beiden Molekülarten. Daher findet man auch bei niedermolekularen Lösungen nur selten eine Übereinstimmung mit diesen theoretischen Beziehungen. Statt des Faktors 2,5 in Gl. (1) ergeben die Experimente Werte, die zwischen —1 und +4 oder auch noch darüber liegen.

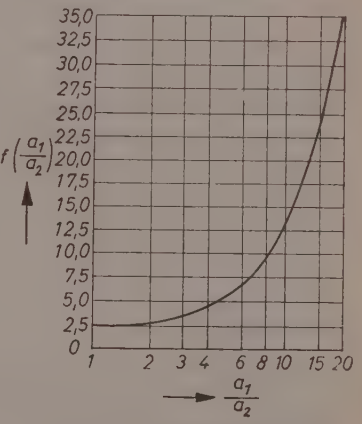


Abb. 1. Viskositätsverhalten langgestreckter Rotationsellipsoide verschiedener Achsenverhältnisse.

Die klassischen Messungen von EINSTEIN an wäßrigen Rohrzuckerlösungen lassen sich nur sehr bedingt als Bestätigung des Faktors 2,5 auffassen, da die Lösungen von Zucker eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen.

Löst man ein Polymeres in seinem Monomeren oder in einem diesem chemisch sehr ähnlichen Lösungsmittel, so müßte sich für die Viskositätszahl des Monomeren der Wert 0 ergeben. Um diese Tatsache zu erfassen, schlug G. V. SCHULZ[14] in anderem Zusammenhang vor,

[14] G. V. SCHULZ, Z. Naturforsch. 2A (1947) 348.

ein Korrekturglied anzubringen und in Gl. (1) statt c_v zu schreiben

$$c_v \frac{v_2 - v_1}{v_1},$$

worin v_2 und v_1 die Molvolumina des Gelösten und des Lösungsmittels bedeuten. Dieses Korrekturglied gibt das Verhalten einiger Lösungsmittel, die man als „chemisch ideal" für das betreffende Polymere bezeichnen könnte, richtig wieder.

Am besten dürfte sich jedoch die Viskosität der niedrigen Molekulargewichte durch eine Beziehung der Form

$$\eta_{sp} = c_v \left(\frac{v_2 - v_1}{v_2} + w_{12} \right) \cdot f\left(\frac{a_1}{a_2} \right) \tag{2}$$

darstellen lassen, wobei $f\left(\frac{a_1}{a_2}\right)$ die eckige Klammer von Gl. (1a) bzw. (1b) darstellen und die zusätzliche Größe w_{12} einen Term bedeuten soll, der die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem erfaßt. Der Term w_{12} kann sowohl positiv als auch negativ sein, ermöglicht es also, auch negative Werte von η_{sp} wiederzugeben, seine theoretisch quantitative Deutung ist allerdings schwierig. Über dies Problem liegen Untersuchungen von E. Kuss und H. A. Stuart[15] an Blättchenmolekülen vor, die eine differenziertere Interpretation ihrer Meßergebnisse angeben.

Insgesamt gesehen, ist jedoch das Verhalten der gelösten Niedermolekularen bis hinauf zu den Tetra- und Pentameren noch recht unübersichtlich.

Im Gegensatz hierzu ist es bei hohen Polymerisationsgraden fast immer möglich, den experimentellen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl durch die Beziehung[16]

$$[\eta] = K \cdot M^a \tag{3}$$

darzustellen, natürlich mit je nach Polymerem und Lösungsmittel verschiedenen Werten für K und a, die sich aber als über große Molekulargewichtsbereiche konstant erweisen. Es zeigen also die einzelnen polymeren Substanzen im Bereich etwa zwischen $M = 3 \cdot 10^4$ bis $M = 10^7$ ein weitgehend symbates Verhalten. Dies ist auch leicht einzusehen, da hier die Polymermoleküle wirklich groß gegen die

[15] E. Kuss und H. A. Stuart, Z. Naturforsch. **3A** (1948) 204.

[16] Mit $[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$.

Lösungsmittelmoleküle sind, also der Einfluß der Feinstruktur wesentlich geringer sein muß. Es erscheint somit günstiger, für die Erfassung des hemikolloiden Molekulargewichtsbereiches nicht vom niedermolekularen, sondern vom hochmolekularen Viskositätsverhalten auszugehen.

Für die eigentlichen Makromoleküle bildet die Statistik, wie sie von W. Kuhn[8] und E. Guth und H. Mark[9] angegeben ist, auch heute noch die Grundlage der meisten Untersuchungen. Mit ihrer Hilfe kann man den Abstand der Fadenenden eines Makromoleküls berechnen und erhält somit einen Zusammenhang zwischen der geometrischen Gestalt und dem Molekulargewicht. Die verschiedenen Viskositätstheorien lassen sich für große M alle auf die Form

$$[\eta] = \Phi \cdot 10^{23} \frac{(\overline{R^2})^{3/2}}{M} \tag{4}$$

bringen, wobei $(\overline{R^2})^{1/2}$ der mittlere Kettenendenabstand ist. Die Konstante Φ ist für große M nach Debye und Bueche[2] $= 9{,}2$, nach Kirkwood und Riseman[3, 4] niedriger als 3,6, nach Flory[17] ist ein Wert von etwa 2,5 zu erwarten. Bestimmt man den Wert von Φ aus experimentell gemessenen Lichtzerstreuungsdurchmessern, so findet man nach Flory[17] als Mittelwert 2,1, während G. V. Schulz[18] zeigte, daß nach dem zur Zeit vorliegenden Material Φ zwischen 1 und 3 schwankt und einen Mittelwert von etwa 1,9 hat. Aus Messungen an makroskopischen Drahtmodellen von statistischen Knäueln erhielten Kuhn, Kuhn und Silberberg[19] den Wert $\Phi = 2{,}6$. Die Werte der Theorien gelten nur für große Molekulargewichte, auch lassen sich direkt nach der Lichtzerstreuungsmethode die Durchmesser nur bei hohen Polymerisationsgraden messen. Da sich die Gl. (4) somit nicht ohne weiteres auf den uns interessierenden hemikolloiden Bereich anwenden läßt, wollen wir einem Gedanken von Flory[17] folgen und die Gl. (4) umformen, daß sie in die Gl. (3) übergeht, also unabhängig von $\overline{R^2}$ wird, und gleichzeitig, da K und a beliebig sein können, jeden experimentellen Zusammenhang zwischen $[\eta]$ und M darzustellen vermag. Flory führt einen Faktor α ein, der die zusätzliche Ausdehnung eines statistischen Knäuels infolge der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem angibt. Ist der Kettenendenabstand eines

---

[17] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry Ithaca New York 1953.
[18] G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. **10** (1953) 158.
[19] H. Kuhn, W. Kuhn und A. Silberberg, J. Polymer. Sci. **14** (1954) 193.

idealen statistischen Knäuels $(\overline{R_n^2})^{1/2}$, so gilt also für das reale Knäuel

$$(\overline{R^2})^{1/2} = \alpha\,(\overline{R_n^2})^{1/2}\,, \tag{5}$$

womit wir für Gl. (4) schreiben können

$$[\eta] = \Phi\ 10^{23}\frac{(\alpha^2\,\overline{R_n^2})^{3/2}}{M} = \Phi\ 10^{23}\left(\frac{\overline{R_n^2}}{M}\right)^{3/2}\cdot M^{1/2}\cdot\alpha^3\,. \tag{6}$$

Nun ist aber für ein ideales statistisches Knäuel R^2 proportional M, damit wird

$$[\eta] = K\cdot M^{1/2}\cdot\alpha^3\,, \tag{7}$$

wobei K unabhängig vom Polymerisationsgrad ist. Der Faktor α^3 läßt sich nach Flory durch eine Potenz von M ausdrücken, mit $\alpha^3 \sim M^{a'}$. Das heißt, Gl. (7) wird mit Gl. (3) identisch, so daß man derart jetzt den Bereich, in dem K und a konstant sind, theoretisch zu deuten vermag. Diese Art der Herleitung gilt nun nicht nur für kugelförmige Moleküle, sondern genau so für Moleküle, die besser durch ein Ellipsoid approximiert werden. Es tritt dann an die Stelle der einen die Kugel repräsentierenden Größe R^3 der Ausdruck $A_1\cdot A_2^2$, wenn A_1 und A_2 die Hauptachsen des Rotationsellipsoids sind. In Gl. (7) tritt dann wegen

$$\alpha\cdot A_{1n}\cdot\alpha^2\cdot A_{2n}^2 = \alpha\cdot A_1\cdot A_2^2$$

der gleiche Faktor α^3 auf, wenn der Index n wieder auf die Größen beim idealen statistischen Knäuel hinweist.

Eine andere Darstellungsart für die Viskositätszahl ist die Beziehung

$$[\eta] = 2{,}5\,\frac{N_L}{M}\,V_{eff} \tag{8}$$

für Kugeln, bzw.

$$[\eta] = f\left(\frac{a_1}{a_2}\right)\frac{N_L}{M}\,V_{eff} \tag{8a}$$

für Ellipsoide mit N_L für die Loschmidtsche Zahl und $f\left(\frac{a_1}{a_2}\right)$ als Abkürzung für die eckige Klammer in Gl. (1a) und (1b). Es ist hier lediglich die Größe c_v durch das effektive Volumen V_{eff}, das Molekulargewicht M und N_L ausgedrückt. Wir können jetzt annehmen, daß die exakt leider nicht erfaßbare Größe V_{eff} für Kugeln und Ellipsoide dieselbe ist und sehen, daß die Konstanten Φ von Gl. (4) und K von Gl. (3) und (7) den Faktor 2,5 bzw. $f\left(\frac{a_1}{a_2}\right)$ implicite enthalten. Dies

ist natürlich ohne Einfluß, solange die mittlere Molekülform unabhängig vom Polymerisationsgrad ist. Dagegen wird sich z. B. K in Gl. (3) ändern, d. h. zunehmen, falls das Achsenverhältnis des das Molekül repräsentierenden Ellipsoids zunimmt.

Nehmen wir die bei hohen Molekulargewichten gemessenen Werte der Konstanten K und a als Ausgangspunkt, da bei diesen die mittlere Molekülform sicher überall dieselbe ist, so können wir, falls uns die bei kleinen Polymerisationsgraden auftretende Abhängigkeit von a_1/a_2 bekannt ist, die Viskositätszahl für kleine M berechnen. Hierzu müssen wir nun zunächst den Einfluß des Molekulargewichtes auf die durchschnittliche Molekülform eines Knäuels ermitteln.

3. Statistik der Moleküle kleiner Kettengliederzahl.

Die Grundlage der statistischen Berechnungen bildet die Annahme, daß man ein Makromolekül ersetzen kann durch eine Anzahl von statistischen Fadenelementen, die völlig frei gegeneinander beweglich sind, während beim realen Molekül zwischen je zwei monomeren Resten nur eine Bewegungsmöglichkeit um den Valenzwinkel gegeben ist. Diese Vereinfachung bringt bei der Rechnung manche Vorteile und bedingt keinerlei Einschränkungen für Moleküle mit großem Polymerisationsgrad. Jedoch verbietet sich hierdurch die Anwendung der Gleichungen von Kuhn[8] und Guth und Mark[9] auf kleine Polymerisationsgrade. Eine feste Grenze für das Ungültigwerden der Beziehungen läßt sich nicht angeben, sie hängt, wie wir sehen werden, vom Valenzwinkel und der sterischen Behinderung der einzelnen Kettenglieder untereinander ab.

Für unsere Zwecke müssen wir daher auf eine von H. Eyring[20] aufgestellte Beziehung zurückgreifen, die den Zusammenhang zwischen dem quadratisch gemittelten Kettenendenabstand $(\overline{R_n^2})^{1/2}$, dem Valenzwinkel $(180 - \beta)$, der Länge eines einzelnen Kettengliedes r und der Anzahl der Kettenglieder n liefert. Sie lautet:

$$\frac{\overline{R_n^2}}{r^2} = n\left[\frac{1+\cos\beta}{1-\cos\beta} - \frac{2\cos\beta}{n}\frac{1-\cos^n\beta}{(1-\cos\beta^2)}\right]. \qquad (9)$$

[20] H. Eyring, Physic. Rev. **39** (1932) 746; F. T. Wall, J. chem. Physics **11** (1943) 67.

Diese Gl. (9) benutzen wir nun, um Auskunft über die Form des Moleküls als Funktion der Kettengliederzahl zu erhalten, wobei wir uns auf die Angabe des Verhältnisses von Quer- zu Längsausdehnung beschränken wollen. Dieses Verhältnis gibt uns dann an, durch welches Rotationsellipsoid das Kettenmolekül am besten approximiert werden kann.

Die Längsausdehnung des Moleküls ist durch R_n erfaßbar. Die übrigen Kettenglieder werden von R_n als der Verbindungslinie der Kettenenden mehr oder weniger entfernt liegen, wobei zu erwarten ist, daß die größten Abstände in der Kettenmitte auftreten. Wir erhalten also ein Maß für die Querausdehnung des Knäuels, wenn wir die mittlere Entfernung des Kettengliedes $n/2$ von R_n bestimmen. Im Durchschnitt über sehr viele Molekülkonfigurationen ist der Abstand des Gliedes 1 vom Glied $n/2$ gleich dem Abstand des Gliedes n vom Glied $n/2$. Damit wird der Abstand des Gliedes $n/2$ von der Verbindungslinie der Kettenenden

$$\sqrt{\overline{R_{n/2}^2} - \frac{1}{4}\overline{R_n^2}}$$

und nach Division durch $(\overline{R_n^2})^{1/2}$ ergibt sich für das Seitenverhältnis

$$\frac{a_2}{a_1} = \sqrt{\frac{\overline{R_{n/2}^2}}{\overline{R_n^2}} - \frac{1}{4}}. \tag{10}$$

Einsetzen der Gl. (9) führt zu

$$\frac{a_2}{a_1} = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{\dfrac{1+\cos\beta}{1-\cos\beta} - \dfrac{4\cos\beta}{n} \dfrac{1-\cos^{n/2}\beta}{(1-\cos\beta)^2}}{\dfrac{1+\cos\beta}{1-\cos\beta} - \dfrac{2\cos\beta}{n} \dfrac{1-\cos^{n}\beta}{(1-\cos\beta)^2}} - \frac{1}{4}}. \tag{11}$$

Lassen wir jetzt n gegen ∞ streben, so verschwinden die negativen Summanden in den eckigen Klammern. Für das Verhältnis a_2/a_1 ergibt sich demnach bei großer Kettengliederzahl der Wert 1/2, d. h., daß man Knäuelmoleküle hohen Polymerisationsgrades durch ein Rotationsellipsoid darstellen kann, dessen große Achse als Rotationsachse doppelt so groß ist wie die kleine Achse.

Zu demselben Ergebnis für große n kam H. KUHN[21] bei einer Berechnung mit Hilfe des statistischen Knäuels, das aus einzelnen Fadenelementen zusammengesetzt ist, wobei eine Differentialgleichung von der Art einer Diffusionsgleichung mit speziellen Randbedingungen zu lösen war. Allerdings erhält man nach der Methode von H. KUHN

[21] H. KUHN, Helv. chim. Acta **31** (1948) 1677.

keine Auskunft über das Querschnittsverhältnis bei kleineren Polymerisationsgraden.

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man annehmen, daß bei der Festlegung des Seitenverhältnisses der Gl. (10) nicht, wie geschehen, der einfache Abstand des Punktes $n/2$ von der Verbindungslinie der Kettenenden zu R_n in Beziehung zu setzen ist, sondern daß dieser vielmehr doppelt genommen werden muß, da sich das Molekülknäuel nach beiden Seiten von R_n erstreckt. Das würde dann für Ketten großer Länge das Seitenverhältnis 1, also eine Kugel ergeben, im Widerspruch zu dem Resultat von H. Kuhn[21]. Diese Darstellung durch das Verhältnis doppelter Abstand zu R_n würde weiter eine symmetrische mittlere Molekülform bedeuten. Im Falle eines symmetrischen Gebildes müßte dann die mittlere Lage des Gliedes $n/2$ die Mitte der Verbindungslinie der Kettenenden selbst sein. Das würde aber heißen, daß R_n genau doppelt so groß ist wie $R_{n/2}$, was im Gegensatz zu Gl. (9) steht, die, wie auch die Kuhnsche Statistik, verlangt, daß R_n nur um den Faktor $\sqrt{2}$ größer ist als $R_{n/2}$.

Die wahrscheinlichste Molekülform für ein Knäuel ist also, wie es bereits W. Kuhn[8] in seiner grundlegenden Arbeit darlegte, ein Ellipsoid mit gekrümmter großer Achse. Deswegen schätzen wir die Proportionen des Kettenmoleküls am besten durch die Gl. (10) ab.

Da bisher noch keine Berechnungsart für die Viskosität von Lösungen derart gekrümmter länglicher Gebilde vorliegt, müssen wir die Krümmung zunächst noch vernachlässigen, rechnen folglich mit einem gerade gebogenen Rotationsellipsoid entsprechender Dimensionen. Das bedeutet natürlich, daß die quantitativen Ergebnisse unserer Überlegungen nur als Näherungen aufzufassen sind.

Setzen wir in die Gl. (11) den Wert $\cos\beta = 0{,}3333$ ein, der dem Außenwinkel ($\beta = 70{,}5°$) zweier einfacher Kohlenstoffbindungen entspricht, so zeigt es sich, daß bei dieser Paraffinkette noch bei einer Kettengliederzahl 50 das Seitenverhältnis etwa 1% größer als der Grenzwert $a_1/a_2 = 2$ ist. Mit abnehmendem n nimmt a_1/a_2 dann zu, wie es die mit $0°$ bezeichnete Kurve der Abb. 3 zeigt.

Bei der Herleitung von (11) hatten wir angenommen, daß für jedes Kettenglied eine vollkommen freie Drehbarkeit um den Valenzwinkel besteht. Eine Annahme, die wegen der gegenseitigen Beeinflussung einzelner nebeneinander sitzender Kettenglieder keineswegs zutrifft. Aus sterischen und energetischen Gründen wird die freie Drehbarkeit immer mehr oder weniger stark behindert sein, was sich im allgemeinen

durch eine größere Steifigkeit des gesamten Moleküls auswirken wird. Nach DEBYE[22] läßt sich diese Behinderung für große n darstellen durch

$$\frac{R_n^2}{r^2} = n\left[\frac{1+\cos\beta}{1-\cos\beta}\,\frac{1+\mu}{1-\mu}\right], \tag{12}$$

worin man μ als rein sterische Behinderung

$$\mu = \frac{\sin\varphi}{\varphi} \tag{13}$$

oder als Ausdruck rein energetischer Wechselwirkungen

$$\mu = \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{\frac{W_0}{2kT}\cos\varphi}\cos\varphi\, d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{\frac{W_0}{2kT}\cos\varphi}\, d\varphi} \tag{14}$$

auffassen kann, wenn man annimmt, daß sich die Energie durch die Funktion

$$W = \frac{W_0}{2}(1-\cos\varphi) \tag{15}$$

darstellen läßt. Das würde bedeuten, daß sich das Kettenglied j mit der Verbindungslinie der Glieder $j-1$ und $j-2$ als Drehachse auf einem Bogen $2(\pi-\varphi)$ mit einer auf diesem überall gleichen Wahrscheinlichkeit bewegen kann, während der Bogen 2φ gesperrt ist, wenn man φ von der cis-Stellung dreier Kettenglieder aus rechnet.

Die Gl. (12) ist für große n aufgestellt, jedoch läßt sie sich näherungsweise auch für kleine n benutzen, da bei der Behinderung stets nur nahe beieinander gelegene Kettenglieder aufeinander einwirken und somit die Abhängigkeit vom Molekulargewicht nicht groß sein wird.

Den Klammerausdruck von (12) können wir auch folgendermaßen schreiben:

$$\frac{1+\cos\beta}{1-\cos\beta}\cdot\frac{1+\mu}{1-\mu} = \frac{1+\cos\beta_{eff}}{1-\cos\beta_{eff}}. \tag{16}$$

Wir drücken also die Behinderung durch eine Änderung im Valenzwinkel aus und bezeichnen den Winkel, der sich als Summe vom tat-

---

[22] P. DEBYE, unveröffentlicht, zitiert nach Anm. [6, 23, 24] und [25].

[23] M. H. BENOIT, J. Chim. Physique **44** (1947) 18; J. Polymer. Sci. **3** (1948) 376.

[24] W. I. TAYLOR, J. chem. Physics **15** (1947) 412; **16** (1948) 257.

[25] H. KUHN, J. chem. Physics **15** (1947) 843.

sächlichen Valenzwinkel und der Behinderung im Mittel für eine große Anzahl von polymeren Molekülen gleicher Kettengliederzahl ergibt, als effektiven Winkel β_{eff}. Der Durchschnitt der Moleküle nimmt eine solche Form an, als wenn alle Kettenglieder frei um den effektiven Valenzwinkel $(180 - \beta_{eff})$ drehbar wären.

Bei positivem μ, d. h. Bevorzugung der Transstellung, wird $\beta_{eff} > \beta$, das Molekül nimmt eine lockere Form an, bei negativem μ, d. h. Bevorzugung der Cisstellung, wird $\beta_{eff} < \beta$, das Molekül nimmt eine festere Form an als das Molekül ohne Behinderung.

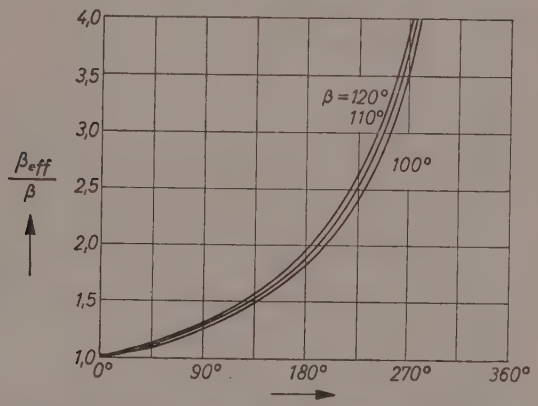


Abb. 2. Verhältnis β_{eff}/β in Abhängigkeit vom gesperrten Bogen für die Valenzwinkel 100°, 110° und 120°.

Die Abb. 2 zeigt uns das Verhältnis effektiver zu tatsächlichem Valenzwinkel als Funktion des Bogens, dessen Betreten für das Kettenglied ausgeschlossen ist. Als Parameter sind die drei tatsächlichen Valenzwinkel 100°, 110° und 120° genommen, in deren Nähe alle in Betracht kommenden Bindungen liegen. Die Funktion β_{eff}/β hängt also nur wenig vom Valenzwinkel ab, dafür aber sehr stark vom gesperrten Bogen, der die sterische und energetische Behinderung repräsentiert. Das Unendlichwerden bei reiner Transstellung entspricht physikalisch einem völlig gestreckten Molekül von planarer Zickzackform.

Die Einführung dieses effektiven mittleren Valenzwinkels wird keine größere Abstraktion der Molekülgestalt bedeuten als beispielsweise die übliche Einführung von statistischen Fadenelementen für ein Makromolekül. Dort werden, je nach der Anzahl der monomeren

Einheiten im statistischen Fadenelement, z. B. 15 Valenzwinkel auf 180° gestreckt und dem 16. Valenzwinkel völlig freie Beweglichkeit zugeordnet, worauf wieder 15 auf 180° gestreckte und ein 16. völlig freier Valenzwinkel folgen usw.

Es wurde jetzt nach Gl. (16) und (13) für eine Paraffinkette der Wert cos β_{eff} berechnet unter der Annahme, daß die freie Drehbarkeit für einen Bogen von 0°, 60°, 120°, 180°, 210°, 240° und 270° ausgeschlossen ist. Mit diesem effektiven Valenzwinkel als vorgegebenem

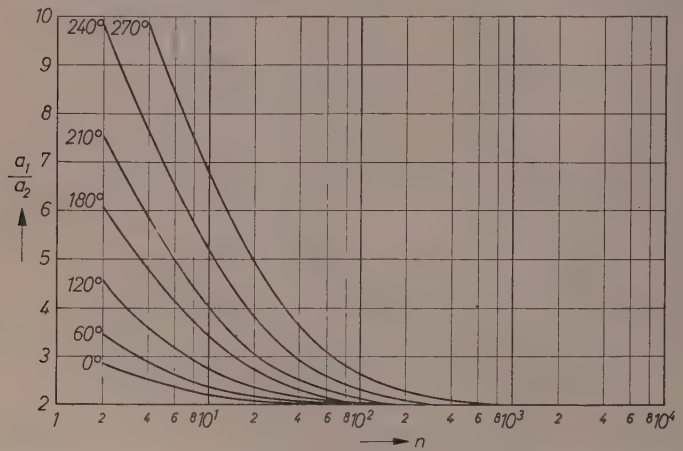


Abb. 3. Abhängigkeit des mittleren Seitenverhältnisses a_1/a_2 von der Kettengliederzahl n für verschiedene gesperrte Bogen.

Parameter wurde dann nach Gl. (11) das Seitenverhältnis als Funktion der Kettengliederzahl berechnet. Das Ergebnis ist in der Abb. 3 dargestellt.

Ein Makromolekül weist also keineswegs die konstante Form auf, mit der man bisher in der Statistik gerechnet hat. Vielmehr wird je nach dem Grad der Behinderung ein Rotationsellipsoid mit dem Achsenverhältnis 2 : 1 als mittlerer Form bei verschieden hohen Polymerisationsgraden erreicht. Bei kleiner Kettengliederzahl wird das Rotationsellipsoid mit fallendem n immer langgestreckter.

Zum Achsenverhältnis 2 : 1 gehört nun nach Gl. (1b) ein Faktor $f(a_1/a_2) = 2{,}91$, wir können daher in der empirisch bestimmten Gl. (3) die Konstante K im Bereich höherer Molekulargewichte benutzen, um sie aufzuspalten in $K' \cdot 2{,}91$. Wir benutzen also den Molekulargewichts-

bereich, in dem sich K und a von Gl. (3) experimentell als echte Konstanten erwiesen haben, um die Größe K' festzulegen, die für alle Kettengliederzahlen gültig ist. Die Viskositätszahl errechnet sich dann bei festen K' und a, indem man der Gl. (11) oder der Abb. 3 die zu den einzelnen n-Werten gehörenden Seitenverhältnisse entnimmt und mit diesen die Größe von $f(a_1/a_2)$ nach Gl. (1b) ermittelt. Mit variablem $K = K' \cdot f(a_1/a_2)$ erhält man dann die Werte von $[\eta]$ in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad. Dies soll jetzt am Beispiel der Polystyrole im einzelnen gezeigt werden.

4. Prüfung der theoretischen Beziehungen am Experiment.

Da in der vorangegangenen Arbeit[1] der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der Viskosität von Polystyrolen sehr genau festgelegt werden konnte, wollen wir diese Messungen benutzen, um zu zeigen, daß sich der hier berechnete Einfluß der Molekülform in der vom Experiment geforderten Weise auswirkt. Diese Messungen an Polystyrolen sind deswegen für unseren Zweck besonders gut geeignet, weil bei ihnen erstmalig der gesamte Molekulargewichtsbereich von $M = 10^3$ bis 10^6 mit einer einzigen Meßmethode, die zudem überall annähernd die gleiche Fehlerbreite aufweist, untersucht werden konnte.

Von $M = 10^4$ bis $M = 10^6$ ergibt sich in doppeltlogarithmischen Koordinaten ein linearer Zusammenhang, wie die Abb. 4 der genannten Arbeit[1] zeigt. In diesem Bereich gilt für Benzol die Gleichung

$$[\eta] = 1{,}23 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0{,}72} \tag{17}$$

und folglich mit $K' = K/2{,}91$

$$[\eta] = 0{,}42 \cdot f\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \cdot M^{0{,}72}. \tag{18}$$

Wir haben nunmehr der Abb. 3 für die verschiedenen vorgegebenen Behinderungen, die durch den von 0° bis 270° gesperrten Bogen ausgedrückt sind, die zu den einzelnen M-Werten gehörenden Achsenverhältnisse a_1/a_2 zu entnehmen, wobei zu berücksichtigen ist, daß bei Polystyrolen die Kettengliederzahl durch $n = M/52 - 1$ mit dem Molekulargewicht verknüpft ist. Aus diesen a_1/a_2-Werten berechnet sich dann die Größe von $f(a_1/a_2)$ nach der Gl. (1b), oder sie kann auch der Abb. 1 entnommen werden. Schließlich erhalten wir aus der Gl. (18) durch Einsetzen dieser $f(a_1/a_2)$-Werte die Viskositätszahl für die verschiedenen Molekulargewichte. Das Ergebnis ist in der Abb. 4 dar-

gestellt, die deutlich zeigt, daß das derart berechnete Viskositätsverhalten einen sehr ähnlichen Verlauf aufweist, wie die gestrichelt eingezeichnete experimentelle Kurve.

Die Polystyrolkette ist demnach, wie zu erwarten war, in ihrer Drehbarkeit stark behindert und zeigt ein Verhalten, als ob sich die Kettenglieder jeweils nicht ganz auf der Hälfte des vollen Kreisbogens bewegen können, der ihnen bei freier Drehbarkeit zur Verfügung stehen würde. In Wirklichkeit ergibt sich diese Behinderung als Summe von sterischen und energetischen Einflüssen. Gl. (13) und (14).

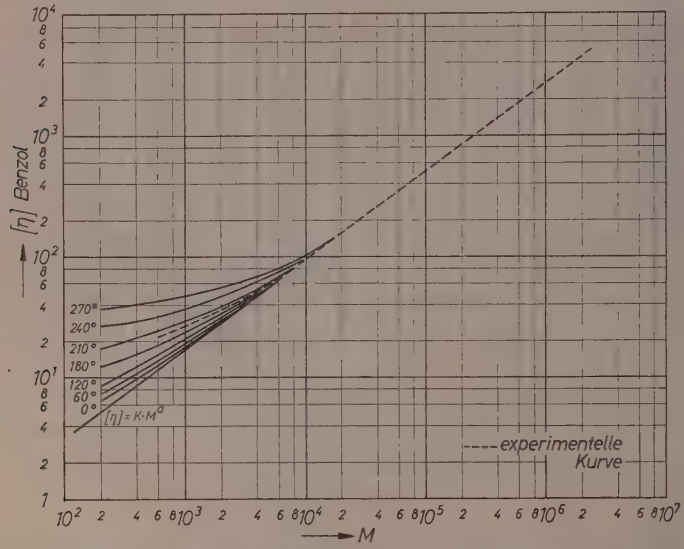


Abb. 4. Vergleich der unter Berücksichtigung der Behinderung der freien Drehbarkeit berechneten Viskositätszahlen (ausgezogen) mit den experimentell bestimmten Viskositätszahlen (gestrichelt) für Polystyrole in Benzol. Die Behinderung der freien Drehbarkeit ist durch eine Sperrung des zur Verfügung stehenden Bogens ausgedrückt. Der verbotene Bogen von 0° bis 270° ist als Parameter genommen.

Es besteht nun die Möglichkeit, durch Viskositätsmessungen Einblicke zu erhalten in die energetischen Verhältnisse innerhalb eines Fadenmoleküls. Da die energetischen Wechselwirkungen stark temperaturabhängig sind, die rein sterischen Einflüsse nach Gl. (14) jedoch nicht, müßte es möglich sein, durch Messungen der Viskositätszahl bei verschiedener Temperatur eine Aufspaltung der Größe μ in einen

temperaturabhängigen Teil energetischer und in einen temperaturabhängigen Teil sterischer Behinderung zu erreichen, womit man dann Einblick gewinnen könnte, welche Energieschranken z. B. zwischen den einzelnen Positionen der Moleküle einer Kette zueinander liegen.

Allerdings ist diese Möglichkeit, Rückschlüsse auf die Energien innerhalb eines Knäuels zu ziehen, vorerst nur prinzipiell gegeben, um zu quantitativen Angaben zu gelangen, müßte man die mittlere Molekülform und ihren Einfluß auf die Viskosität noch etwas genauer erfassen können. Die Funktion $f(a_2/a_1)$ wäre also durch eine Funktion zu ersetzen, die auch die mittlere Krümmung eines Kettenmoleküls zu erfassen vermag.

Interessant ist vielleicht noch der Vergleich der vorliegenden Überlegungen mit einer experimentell sehr oft verifizierten Tatsache, die z. B. Flory[17] zusammenstellt. Bei einem indifferenten Lösungsmittel, d. h. wenn der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes Null ist, ergibt sich der gemessene Kettenendenabstand immer als rund doppelt so groß wie der unter Berücksichtigung des Valenzwinkels, aber unter der Annahme völliger freier Drehbarkeit berechnete. Bei den verschiedensten Vinylpolymeren und Cellulosederivaten findet sich stets R_{exp} zu $R_{\text{frei dehnbar}} = 2{,}0 \pm 0{,}4$. Bei Polystyrol ergibt sich ein Wert von 2,4. Das bedeutet, wir haben für ein indifferentes Lösungsmittel bei Polystyrol in Gl. (12) $\frac{1+\mu}{1-\mu} = 2{,}4$ zu setzen, was einem gesperrten Bogen von 120° entspricht, wenn wir wieder die gesamte Behinderung durch eine Beschränkung der gleichmäßigen freien Drehbarkeit auf die restlichen 240° ausdrücken. Dies wäre also die rein sterische Behinderung der einzelnen Kettenglieder untereinander ohne Lösungsmitteleinfluß. Verwenden wir dagegen, wie in unserem Testbeispiel, Polystyrol in Benzol, ein Lösungsmittel, dessen zweiter Virialkoeffizient nicht verschwindet, so wird die Behinderung und mit ihr der Kettenendenabstand größer werden. Unser Befund, daß für Polystyrol in Benzol etwa 180° des Bogens gesperrt sind, ist also durchaus einleuchtend.

Da hier nur das Viskositätsverhalten von Polystyrolen untersucht wurde, sind in der Abb. 5 zum Vergleich mit diesem Polymeren noch die entsprechenden Kurven für Polymethylacrylsäuremethylester in Benzol und Polyisobutylen in Diisobutylen dargestellt. Da Molekulargewichtsbestimmungen bis in den hemikolloiden Bereich hinein an diesen beiden Substanzen bisher an Gewichtsdurchschnitten noch

nicht durchgeführt wurden, mußten Messungen an Zahlendurchschnitten, die zum Vergleich mit der Viskositätszahl nicht ganz so gut geeignet sind, verwandt werden. Als Abszisse ist diesmal der Polymerisationsgrad gewählt, wodurch gleiche Kettengliederanzahlen bei den verschiedenen Polymeren verglichen werden. Die einzelnen Meßpunkte, aus denen sich die Kurven der Abb. 5 ergeben, sind nicht eingezeichnet, da die Darstellung sonst zu unübersichtlich geworden wäre. Über das Zustandekommen dieser drei Funktionen wurde bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet[26]. Unsere Abbildung zeigt nun,

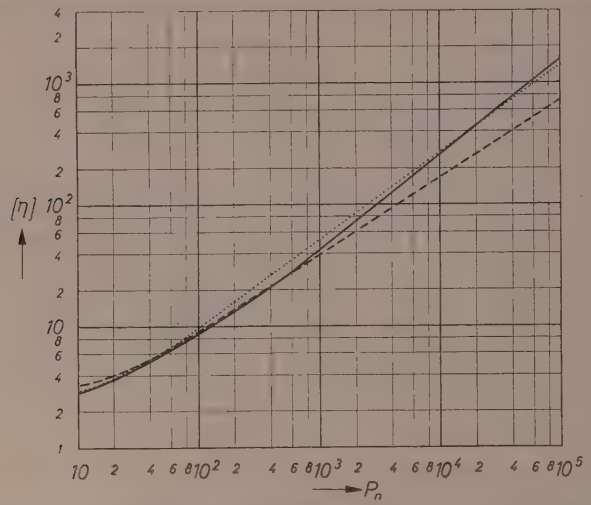


Abb. 5. Beziehung zwischen der Viskositätszahl und dem Polymerisationsgrad für drei Vinylpolymere. · · · · *I* Polystyrol in Benzol; ———— *II* Polymethacrylsäuremethylester in Benzol; — — — — *III* Polyisobutylen in Diisobutylen.

daß der beobachtete Kurvenverlauf nicht auf Polystyrole beschränkt ist, sondern bei den beiden anderen Vinylpolymeren ein sehr ähnliches Bild ergibt. In allen drei Fällen haben wir eine anfängliche Krümmung der Kurve nach oben mit anschließendem Übergang in einen linearen Zusammenhang für $\log [\eta] = f(\log M)$. Dieser Übergang erfolgt natürlich nicht bei demselben Polymerisationsgrad bei den verschiedenen Substanzen, da die sterische Behinderung und die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel jeweils verschieden sind.

[26] G. Meyerhoff, J. Polymer. Sci., Torino-Milano-Sonderheft.

Es ist zu erwarten, daß man bei einer Darstellung entsprechend der Abb. 5 ein qualitativ ähnliches Bild erhält, wenn man einmal ein Polymeres in verschiedenen Lösungsmitteln, das andere Mal verschiedene Vinylpolymere in einem Lösungsmittel betrachtet. Maßgeblich dürfte in beiden Fällen die Größe der Behinderung der freien Drehbarkeit, also die Größe des gesperrten Bogens sein. Exakter wäre natürlich wieder die Potentialschranke zu betrachten, die ein Kettenglied zu überwinden hat, um sich vollständig um das vorhergehende Glied zu drehen. Die Potentialschranke steigt von dem zu einem indifferenten Lösungsmittel gehörenden Wert um so höher, je „besser" das Lösungsmittel für das betreffende Polymere ist, dementsprechend vergrößern sich die Dimensionen des Molekülknäuels. In dem einen betrachteten Fall ist folglich die Größe des gesperrten Bogens (Gestalt der Potentialschranke) eine Funktion des Lösungsmittels, in dem anderen Fall eine Funktion des Polymeren.

In der vorliegenden Untersuchung ist der Einfluß des „verbotenen Volumens" nicht erfaßt, nach unserer Berechnungsart können sich die einzelnen Kettenglieder eines Moleküls durchdringen und jeweils zwei Glieder den gleichen Platz besetzen. Eine Berücksichtigung dieses Effektes ändert prinzipiell an unseren Überlegungen nichts. Es tritt zusätzlich auf und bewirkt eine zusätzliche Vergrößerung des Knäuels. Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt bei kleiner sterischer Behinderung größer ist als bei großer Behinderung. Im ersten Falle ist nämlich das Knäuel dichter gepackt und folglich die Möglichkeit größer, daß zwei Glieder der Kette gegeneinander stoßen. Für eine Abschätzung des Einflusses des „verbotenen Volumens" wäre also zu bedenken, daß dieser mit wachsendem Polymerisationsgrad zunimmt, aber mit zunehmender Behinderung der in der Kette nebeneinander sitzenden Kettenglieder kleiner wird.

Herrn Prof. Dr. G. V. Schulz möchte ich auch an dieser Stelle für die vielen anregenden Diskussionen und das stete Wohlwollen, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, herzlich danken.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 364—375 (1955).

Die magnetische Bestimmung der Form der Kohärenzbereiche bei der Ausscheidung aus übersättigten *Cu-Fe*-Mischkristallen.

Von

A. Knappwost.

Mit 6 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 25. 3. 1955.)

Zusammenfassung.

Das aus übersättigten *Cu-Fe*-Mischkristallen zunächst in Form einer antiferromagnetischen Zwischenphase sich ausscheidende *Fe* (genauer: *Fe*-reicher *Fe-Cu*-Mischkristall) wurde durch Tiefkühlung in flüssigem Stickstoff in die stabile ferromagnetische krz. α-Phase umgewandelt. Messungen der Orientierungsabhängigkeit der quasiparamagnetischen Suszeptibilität an nach einem modifizierten Bridgman-Verfahren hergestellten *Cu-Fe*-Einkristallen mit ausgeschiedenen und umgewandelten Cumuli[1] ergaben überraschenderweise Kreise im Polardiagramm. Diese Kreise sind aber nicht Ausdruck einer fehlenden Orientierungsbeziehung zwischen ausgeschiedenen Cumuli und Basisgitter, sondern sind auf eine strenge Kugelgestalt der Cumuli zurückzuführen, die aus der quasiparamagnetischen Suszeptibilität über den Entmagnetisierungsfaktor ermittelt werden konnte. Die Kugelgestalt der Cumuli ist eine Folge der fast gleichen Atomradien des *Cu* und des *Fe* und des gleichen Gittertyps, in dem Basismetall und Cumuli kristallisieren.

Bei der sogenannten einphasigen Ausscheidung (Kaltaushärtung) wie auch bei der zweiphasigen Ausscheidung (Warmaushärtung) aus übersättigten *Al-Cu*-Mischkristallen existieren Orientierungsbeziehungen zwischen Basiskristall und den flächenhaften *Cu*-Atomansammlungen (Kaltaushärtung) bzw. den verschiedenen metastabilen intermetallischen Phasen (Warmaushärtung). Diese Orientierungsbeziehungen waren die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der röntgenographischen Methoden der sekundären Röntgenstreuung

[1] Die Bezeichnung Cumuli wird als Oberbegriff für alle Ausscheidungsaggregate benutzt. Von Kohärenzbereichen sprechen wir nur, wenn tatsächlich eine Kohärenz mit dem Basisgitter vorliegt.

nach GUINIER[2] und PRESTON[3], die erstmalig Schlüsse auf die Form und die Orientierung der verschiedenen Ausscheidungsprodukte ermöglichten[4], nachdem die komplizierte Kinetik der einphasigen, wie der davon streng zu unterscheidenden zweiphasigen Ausscheidung durch die Verfolgung verschiedener Eigenschaftsänderungen (magnetische Suszeptibilität[5], elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft, Härte usw.) von den *Al-Cu*-und *Al-Ag*-Mischkristallen, insbesondere durch die Arbeiten von KÖSTER[6] und KÖSTER u. Mitarb.[7] aufgeklärt wurde. Auch bei den *Al-Ag*-Mischkristallen konnten die Orientierungsbeziehungen zwischen den ausgeschiedenen Bereichen und dem Basisgitter röntgenographisch nachgewiesen werden[8, 9]. Dagegen vermuteten KÖSTER und KNORR[10], daß bei der Entmischung von *Cu-Cr*-Mischkristallen wegen der Ausscheidung des Chroms in elementarer Form und nicht als intermetallische Verbindung wesentlich einfachere Verhältnisse vorliegen. Aus dem Ausbleiben der Reflexe des *Cr* bei röntgenographischen Aufnahmen schlossen sie, daß in diesem Fall auch keine Orientierungsbeziehungen zwischen dem Basiskristall und dem Ausscheidungsprodukt bestehen. Das braucht bei der Bildung einer elementaren Phase nicht immer so zu sein. So ist unseres Wissens auch bei der Ausscheidung des *Fe* aus *Cu-Fe*-Mischkristallen der Nachweis solcher Orientierungsbeziehungen röntgenographisch bisher nicht geglückt. Dagegen fanden wir durch magnetische Messungen als Kohärenzbereich eine instabile antiferromagnetische Zwischenphase mit kfz. Gitter, die durch einen Matrizeneffekt des *Cu*-Gitters (meta)-stabilisiert wird[11]. Diese Zwischenphase ist natürlich, eben wegen des Matrizeneffektes des Basisgitters, zu diesem streng orientiert.

---

[2] A. GUINIER, C. R. **206** (1938) 1641, 1972; Ann. Physik **12** (1939) 161.

[3] G. D. PRESTON, Nature **142** (1938) 569; Phil. Mag. **2** (1938) 855; Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **167** (1938) 526.

[4] V. GEROLD, Z. Metallkunde **45** (1954) 593.

[5] H. AUER, Z. Naturforsch. **4a** (1949) 533.

[6] W. KÖSTER, Z. Metallkunde **41** (1950) 71.

[7] W. KÖSTER und A. FREI, Z. Metallkunde **44** (1953) 495 (dort weitere Literatur über vorangegangene Arbeiten).

[8] R. GLOCKER, W. KÖSTER, J. SCHERB und G. ZIEGLER, Z. Metallkunde **43** (1952) 208.

[9] G. ZIEGLER, Z. Metallkunde **43** (1952) 213.

[10] W. KÖSTER und W. KNORR, Z. Metallkunde **45** (1954) 350.

[11] A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 65.

Wenn ein Mischkristall von dem in Abb. 1 mit *A* gekennzeichneten Zustand entweder langsam oder durch Abschrecken und nachträgliches Anlassen auf die zum Punkt *B* gehörige Temperatur gebracht wird, so scheidet sich nicht etwa die nach dem Zustandsdiagramm *Cu-Fe* zu erwartende α-Phase (ferromagnetischer krz. *Fe-Cu*-Mischkristall), sondern ein antiferromagnetisches kfz. *Fe* aus, dessen Paramagnetismus zum Ionenparamagnetismus des *Fe* II-Ions des im Mischkristall verbliebenen *Fe* praktisch nichts beiträgt. Durch Kaltwalzen werden nun, wie schon TAMMANN und OELSEN[12] fanden, solche nicht etwa, wie diese Autoren noch annahmen, übersättigten Legierungen ferromagnetisch. Der Nachweis, daß es sich hier um antiferromagnetische kfz. Cumuli handelt, die durch die Matrizenwirkung des kfz. Kupfergitters metastabilisiert werden, konnte von uns außer durch das Fehlen des Ferromagnetismus und des Ionenparamagnetismus des *Fe* II-Ions noch durch die Beobachtung einer quasimartensitischen Umwandlung bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes erbracht werden[13, 14]. Die Legierungen mit antiferromagnetischen Cumuli werden dann ferromagnetisch.

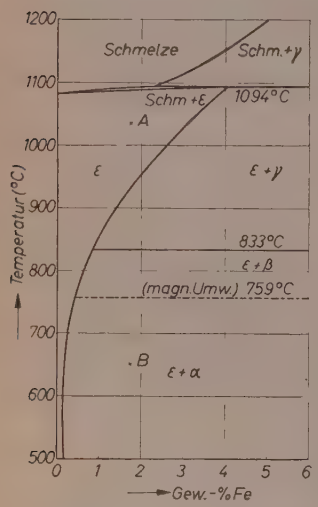


Abb. 1. *Cu*-Seite des Zustandsdiagramms *Cu-Fe*. Bei der Abkühlung eines Mischkristalls vom Zustand *A* auf die dem Punkt *B* entsprechende Temperatur scheidet sich nicht die ferromagnetische α-Phase, sondern eine metastabile antiferromagnetische Phase aus.

Durch diesen Effekt des Umklappens der metastabilen Cumuli in ferromagnetische ist nun rein magnetisch eine Formbestimmung über den meßbaren Entmagnetisierungsfaktor der Cumuli möglich, wenn man voraussetzt, daß die martensitisch umgewandelten, nunmehr ferromagnetischen Cumuli praktisch die gleiche Form haben wie die metastabilen Primärausscheidungen, was zweifellos zutrifft, da bei den tiefen Temperaturen keine Diffusionsvorgänge ablaufen, die die ursprüngliche Form stark verändern könnten.

[12] G. TAMMANN und W. OELSEN, Z. anorg. allg. Chemie **186** (1930) 257.

[13] A. KNAPPWOST und G. E. BOCKSTIEGEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 700.

[14] A. KNAPPWOST, Z. Metallkunde **45** (1954) 137.

Herstellung der Einkristalle und ihre thermische Behandlung.

Für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität nach der noch zu beschreibenden Kraftmethode benötigten wir zylindrische oder prismatische Proben, die wegen der beabsichtigten Messung der Orientierungsabhängigkeit der Suszeptibilität Einkristalle sein mußten. Die Methode der Sammelkristallisation führte bei den Mischkristallen nicht zum Ziel. Dagegen gelang es uns, nach einer (für uns bequemen) Modifizierung des Bridgmanschen Verfahrens[15] quaderförmige Einkristalle folgender Dimensionen herzustellen: Länge 35 mm, Breite 5 mm, Stärke 2 mm. *Cu-Fe*-Schmelzen mit maximal 2,0 Gew.-% *Fe* wurden in eine Hohlform aus Kohle gebracht, die sich über den Liquiduspunkt der Mischkristallschmelze vorerhitzt in dem Kohlerohr eines Tammann-Ofens befand. Als Schutzatmosphäre diente Leuchtgas. Die eigentliche, flach quaderförmige Hohlform von der angegebenen Dimension besaß unten eine etwa 8 mm lange, 2 mm weite kanalförmige Verlängerung, in der beim Abschalten des Ofens die Schmelze zuerst erstarrte. Der durch diesen Kanal wachsende Kristallit pflegte bei der dann eingeleiteten „gerichteten Erstarrung" die ganze Schmelze zu erfassen. Der Unterschied unserer Arbeitsweise gegenüber der ursprünglichen von Bridgman bestand nur darin, daß wir die Hohlform nicht langsam durch den Ofen senkten, sondern daß wir bei feststehender Hohlform beim Abschalten des Tammann-Ofens den Wärmefluß so leiteten, daß die Erstarrung der Schmelze unten im kanalförmigen Ansatz begann. Durch entsprechende thermische Isolierung in radialer Richtung wurde für einen nahezu achsialen Wärmefluß und damit für eine gerichtete Erstarrung gesorgt, d. h. die Erstarrungsfront blieb beim Durchwandern der Schmelze von unten nach oben nahezu horizontal. So blieb auch der achsiale Fadenlunker aus, und die Erstarrungskontraktion der Schmelze verursachte nur einen oben in den „verlorenen Kopf" gelegten und daher wegfallenden Lunker. Von den schließlich erhaltenen Einkristallen wurden diejenigen, die eine vierzählige Achse parallel zur Längsachse der Einkristalle besaßen, zur magnetischen Messung herangezogen.

Diese Kristalle wurden zunächst 1 Stunde bei 1030° C im H_2-Strom homogenisiert, dann abgeschreckt und wieder im H_2-Strom bei

[15] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **58** (1923) 163; **60** (1925) 305; **68** (1933) 341; zit. nach F. Halla, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Leipzig 1951.

650° C 3 Stunden lang zur Ausbildung der Cumuli getempert und nach abermaligem Abschrecken zur Auslösung der quasimartensitischen Umwandlung 1 Stunde lang in flüssigem Stickstoff aufbewahrt.

Quasiparamagnetische Suszeptibilität und Entmagnetisierungsfaktor.

Bei starker Entmagnetisierung entartet der ansteigende Ast der Entmagnetisierungskurve eines ferromagnetischen Stoffes zu einer Geraden[16]. Die Sättigungsfeldstärke H_s wird dann, wenn wir hier und im folgenden nur mit den absoluten Beträgen rechnen.

$$H_s = NJ_\infty + H_0, \tag{1}$$

N: Entmagnetisierungsfaktor; J_∞: Sättigungsmagnetisierung $\approx$ spontane Magnetisierung; H_0: H_s für $N = 0$.

Die diesem linear ansteigenden Ast der Magnetisierungskurve zuzuordnende feldstärkeunabhängige und somit quasiparamagnetische Volumsuszeptibilität $\varkappa_{\text{const}}$ ist demnach

$$\varkappa_{\text{const}} = \frac{J_\infty}{H_s} = \frac{J_\infty}{NJ_\infty + H_0}. \tag{2}$$

Für starke Entmagnetisierung

$$NJ_\infty \gg H_0 \tag{3}$$

wird

$$\varkappa_{\text{const}} = \frac{1}{N} \tag{4}$$

eine Beziehung, die deshalb interessant ist, weil hier die Stoffeigenschaft des Ferromagnetikums ganz herausgefallen ist und die die geometrische Form des ferromagnetischen Stoffes zu ermitteln gestattet.

Orientierungsabhängigkeit der quasiparamagnetischen Suszeptibilität.

Bestehen Orientierungsbeziehungen zwischen Basiskristall und den Kohärenzbereichen, so ist eine Abhängigkeit von $\varkappa_{\text{const}}$ von der Stellung des mit ferromagnetischen Cumuli durchsetzten Einkristalles zum Magnetfeld zu erwarten. Diese Richtungsabhängigkeit von $\varkappa_{\text{const}}$ erklärt sich aus den verschiedenen, dem Felde dargebotenen Profilen der ferromagnetischen Teilchen, die die rückläufigen Feldlinien aufnehmen, also durch die verschiedenen, je nach Stellung des Basiskristalls zum Magnetfeld wirksam werdenden Entmagnetisierungsfaktoren. Im allgemeinen erhält man trotz einer nivellierenden Superposition der Entmagnetisierungsfaktoren im Polardiagramm eine deutliche Periodi-

[16] A. KNAPPWOST, Z. physik. Chem., Abt. A **191** (1942) 261.

zität[17] von $\varkappa_{\text{const}}$. Nach Gl. (4) können daraus die in verschiedenen Richtungen wirksamen Entmagnetisierungsfaktoren ermittelt werden.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Gl. (4) sind Meßfeldstärken $H < H_s$. Wir betrachten nun alle ferromagnetischen Cumuli durch Rotationsellipsoide approximierbar. Für Rotationsellipsoide sind die Entmagnetisierungsfaktoren feldstärkeunabhängig und als Funktion des Achsenverhältnisses $\frac{l}{a}$ bekannt. Um noch N-Werte von $N = 0{,}5$, d. h. Kristallnadeln von $\frac{l}{a} \approx 5$ erfassen zu können, mußte nach Gl. (1) $H < 870$ Oe sein.

Als Methode kam wegen des geringen *Fe*-Gehaltes nur eine Kraftmethode in Frage. Abb. 2 gibt die Anordnung wieder. Der Einkristall hing an einer Analysenwaage und tauchte mit seinem unteren Ende in das homogene Feld $H_{\max}$ eines kleinen, auf eine Drehscheibe gesetzten Elektromagneten. Zur Vermeidung einer merklichen Hysterese beim Elektromagneten wurde dieser mit relativ starken Strömen betrieben. Der deshalb notwendigerweise große Polabstand ließ die Feldstärke H_2 am oberen Ende der Probe fast kommensurabel mit $H_{\max}$ werden.

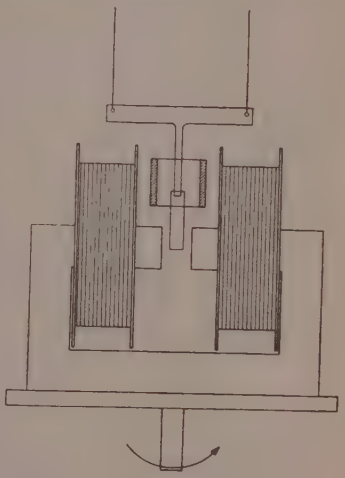


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Messung der Orientierungsabhängigkeit der quasiparamagnetischen Suszeptibilität eines mit ferromagnetischen Cumuli durchsetzten Einkristalls. Ein *Fe*-Zylinder bringt die magnetische Feldstärke am oberen Ende des Einkristalls auf Null.

Für die Kraft K auf einem Stab vom Querschnitt q und der Volumsuszeptibilität $\varkappa$ gilt dann

$$K = \frac{\varkappa q}{2} (H_{\max}^2 - H_2^2) . \qquad (5)$$

Zur Steigerung der Kraft und zur Umgehung der Bestimmung der stark ortsabhängigen Feldstärke H_2 wurde die Feldstärke am oberen Ende des Kristalls durch einen Eisenring auf $H_2 = 0$ gebracht. Es ist dann, wenn q_{fe} den Querschnitt des Kristalls bedeutet, den die ferromagnetischen Teilchen ausfüllen und q den Gesamtquerschnitt

$$K = \left(\frac{\varkappa_{\text{const}} \cdot q_{fe}}{2} + \frac{\varkappa_0 \cdot q}{2} \right) H_{\max}^2 . \qquad (6)$$

[17] A. Knappwost, demnächst.

Die Volumsuszeptibilität $\varkappa_0$ des bei 650° C gesättigten, auf Zimmertemperatur abgeschreckten *Cu-Fe*-Mischkristalls beträgt nach unseren früheren Untersuchungen[18] $\approx 2 \cdot 10^{-6}$. Der kleinste Wert, den $\varkappa_{\text{const}}$ überhaupt annehmen kann (Plättchen, von den Feldlinien senkrecht durchsetzt) ist $1/4\pi$. In unserem Falle ist aber, wie sich später erweisen wird, $\varkappa_{\text{const}}$ dreimal so groß, der Quotient $\frac{\varkappa_{\text{const}} q_{Fe}}{\varkappa_0 q}$ demnach von der Größenordnung 10^3, so daß gesetzt werden kann

$$K = \text{prop} \cdot \varkappa_{\text{const}} \cdot \tag{7}$$

Abb. 3 zeigt das Polardiagramm $K = f(\alpha)$. Aus dem erhaltenen Kreis kann entweder auf eine statistische Richtungsverteilung der ferromagnetischen Cumuli oder aber auf eine Form mit $\frac{l}{a} \approx 1$ geschlossen werden.

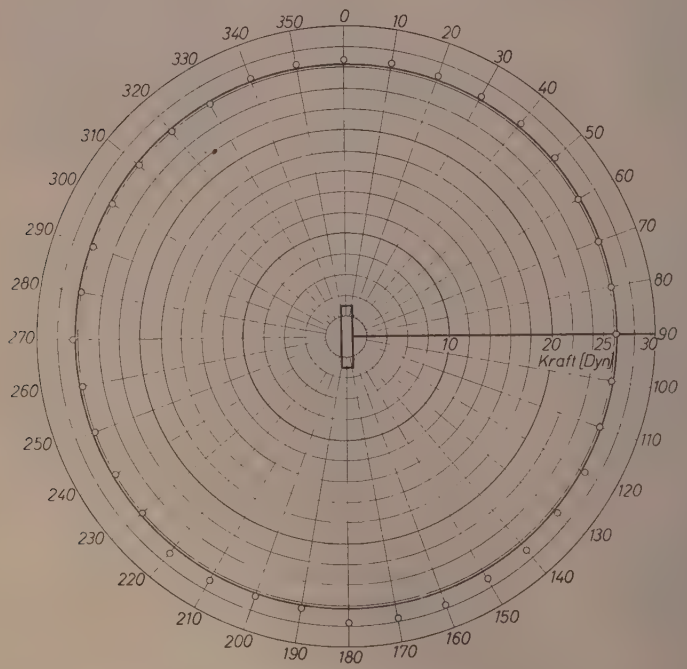


Abb. 3. Polardiagramm der nach Abb. 2 gemessenen Kraft auf den Einkristall.

[18] A. KNAPPWOST und G. E. BOCKSTIEGEL, loc. cit., Anm. 13.

Der Entmagnetisierungsfaktor der Cumuli.

Zur Ermittlung des Absolutwertes von $\varkappa_{\text{const}}$ aus Gl. (6) benötigen wir noch den von ferromagnetischen Bereichen ausgefüllten Stabquerschnitt q_{fe}. Dieser kann nicht etwa aus dem Gesamt-*Fe*-Gehalt des Kristalls berechnet werden, da nur ein Teil der antiferromagnetischen Cumuli bei der Tiefkühlung in ferromagnetische Aggregate umgewandelt wird. Auch q_{fe} bestimmen wir wieder magnetisch. Bei dieser Messung werden Feldstärken $H > H_s$ benötigt, um nämlich den gemäß der Gleichung

$$\varkappa_{fe} = \frac{J_\infty}{H} = \frac{\text{const}}{H} \tag{8}$$

hyperbolischen Verlauf der ferromagnetischen Suszeptibilität mit der Feldstärke auszunutzen. Dazu eignet sich die Felddifferenzenmethode[19]. Bei ihr taucht die zylindrische oder, wie in unserem Fall, prismatische Probe mit einem Ende in das Feld $H_{\max}$, mit dem anderen Ende in ein ebenfalls zweckmäßigerweise homogenes Feld H_2 eines großen Elektromagneten. Bei Einhaltung der Bedingung $H_{\max} > H_2 > H_s$ wird die bei verschiedenen Feldstärken ($H_{\max}$, H_2) gemessene Suszeptibilität $\varkappa$ der Mischung eines paramagnetischen Stoffes der Suszeptibilität $\varkappa_0$ und eines ferromagnetischen Stoffes, wie wir früher gezeigt haben, in folgender Weise feldstärkeabhängig.

$$\varkappa = \varkappa_0 + \frac{2 J_\infty q_{fe}}{q (H_{\max} + H_2)}. \tag{9}$$

In einem Diagramm $\varkappa = f\left(\frac{1}{H_{\max} + H_2}\right)$ ergeben sich also Geraden, deren Steigung $\frac{2 J_\infty q_{fe}}{q}$ ist. Für die Massensuszeptibilität $\chi = \frac{\varkappa}{\varrho}$ (ϱ=Dichte) lautet die analoge Beziehung

$$\chi = \chi_0 + \frac{2 J_\infty m_{fe}}{\varrho_{fe} m (H_{\max} + H_2)}. \tag{10}$$

Hierbei ist $\frac{m_{fe}}{m}$ das Massenverhältnis von ferromagnetischer zu Gesamtsubstanz und ϱ_{fe} die Dichte des ferromagnetischen Stoffes.

Bei dem relativ hohen *Fe*-Gehalt sind bei den notwendig hohen Feldstärken, andererseits notwendig geringen Polschuhabständen Messungen mit der senkrecht an einer Waage hängenden Probe wegen des ständigen Klebens der Probe an den Polschuhen nicht mehr möglich.

[19] A. Knappwost, Z. physik. Chem., Abt. A **188** (1941) 246; ferner Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **47** (1941) 890.

Die von uns benutzte Anordnung zeigt Abb. 4. Die an dem horizontalen Balken einer Pendeleinrichtung befestigte Probe hängt zwischen den Polschuhen mit den beiden Feldbereichen H_{max} und H_2. Die Anordnung arbeitet als Nullmethode. Die Kräfte werden kompensiert durch eine ebenfalls magnetisch arbeitende, an einer Analysenwaage

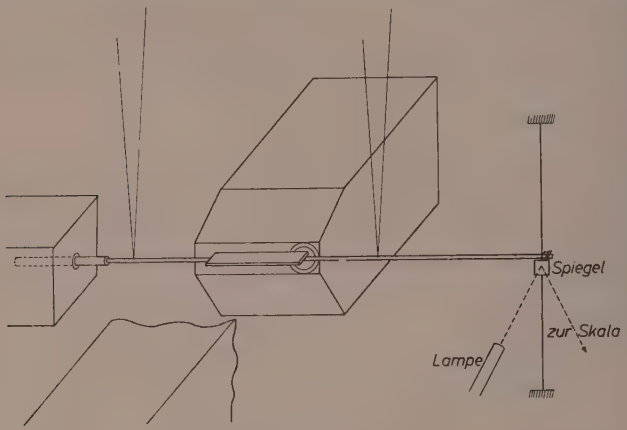


Abb. 4. Anordnung zur Messung des Gehaltes an ferromagnetischen Cumuli nach der Felddifferenzenmethode. Stark schematisiert. Links die gut abgeschirmte Kraftkompensationseinrichtung mit Spule und Stab konstanter Magnetisierung (Oerstit).

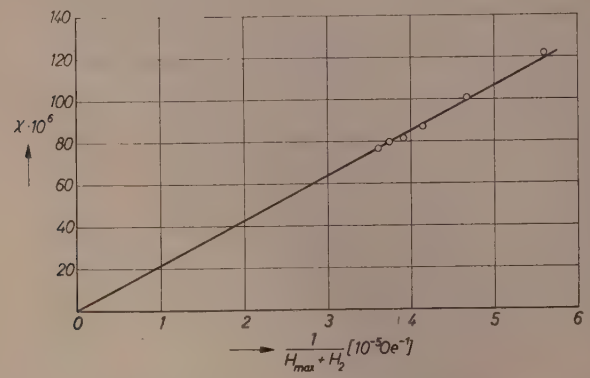


Abb. 5. χ $\frac{1}{H_{max} + H_2}$-Diagramm zur Ermittlung des Gehaltes an ferromagnetischen Cumuli nach der Felddifferenzenmethode.

geeichten Kraftkompensationseinrichtung. Als Nullpunktsindikator dient ein Lichtzeiger oder die durch Mikroprojektion abgebildete Spitze des Pendelbalkens.

In Abb.5 ist das $\chi - \frac{1}{H_{max} + H_2}$-Diagramm der Probe mit den ferromagnetischen Cumuli wiedergegeben. $\frac{m_{fe}}{m}$ wird dann

$$\frac{m_{fe}}{m} = \frac{\Delta\chi \cdot \varrho_{fe}}{\Delta\left(\frac{1}{H_{max} + H_2}\right) 2J_s} = 4{,}83 \cdot 10^{-3}.$$

Von den insgesamt 1,8 Gew.-% *Fe* liegen also nur etwa 0,5 Gew.-% statt 1,6 Gew.-% Eisen in ferromagnetischer Form vor, wie es nach dem Zustandsdiagramm zu erwarten wäre. Der Rest von 1,1 Gew.-% *Fe* ist demnach nicht quasimartensitisch umgeklappt. Für q_{fe} ergibt sich dann

$$q_{fe} = \frac{m_{fe}}{m} \frac{\varrho_{Cu}}{\varrho_{fe}} \cdot q = 7{,}01 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^2.$$

Aus Gl. (6) folgt daraus

$$\varkappa_{\mathrm{const}} = \frac{2 \cdot 26{,}2}{7{,}01 \cdot 10^{-4} \cdot 575^2} = 0{,}226\,.$$

Berücksichtigt man ein H_0 von etwa 400 Oe, wie es im Mittel aus den Einkristalluntersuchungen von Honda, Masumoto und Kaya[20] hervorgeht, so wird $N = 4{,}19$. Für $H_0 = 300$ Oe würde sich $N = 4{,}25$ ergeben. Der aus der quasiparamagnetischen Suszeptibilität auch an anderen Proben ermittelte Entmagnetisierungsfaktor der Cumuli liegt überraschend dicht bei dem der Kugel ($N_{Kugel} = \frac{4\pi}{3} = 4{,}18$).

Erörterung der Versuchsergebnisse.

Der gefundene Entmagnetisierungsfaktor der Cumuli stimmt so gut mit dem der Kugel überein, daß im Hinblick auf die Empfindlichkeit des N-Wertes gegenüber kleinen Veränderungen von $\frac{l}{a}$ in der Umgebung von $N = \frac{4\pi}{3}$ nicht eine beliebige Form mit $\frac{l}{a} \approx 1$ (z. B. Würfel, Zylinder), sondern die Kugelform selbst vorliegen dürfte. Allerdings ist die Kugelform der Cumuli bei Ausscheidungsvorgängen bisher nicht beobachtet worden. Man kann sie sich aber rein kinetisch

[20] K. Honda, H. Masumoto und S. Kaya, Sci. Rep. Tohoku, Univ. **17** (1928) 111; zitiert nach R. Becker und W. Döring, Ferromagnetismus. Berlin 1939.

zustandekommend denken. Bei der Bildung der antiferromagnetischen Kohärenzbereiche liegt, wie wir gezeigt haben, ein Matrizeneffekt des Basisgitters des *Cu* vor, der deshalb zur Auswirkung kommen kann, weil der Atomradius des *Fe* mit $r_{Fe} = 1{,}26$ Å (auf die Koordinationszahl 12 bezogen) nur wenig von dem des *Cu* mit $r_{Cu} = 1{,}28$ Å verschieden ist und, was wesentlich erscheint, weil $r_{Fe} < r_{Cu}$ ist. So können sich die Cumuli in strenger Kohärenz in das Wirtsgitter, ohne dieses merklich zu deformieren, einlagern. Dabei entsteht ein solcher

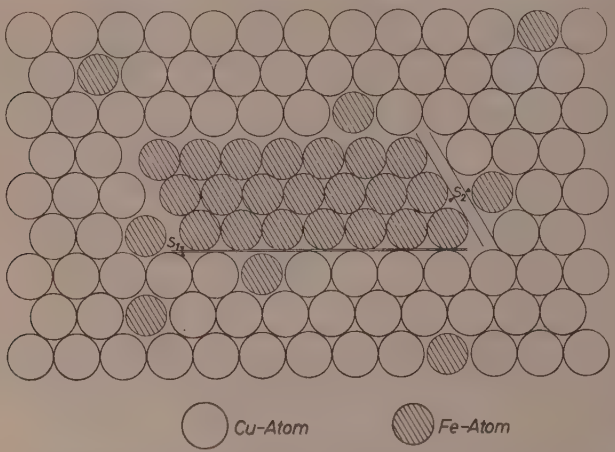


Abb. 6. Zweidimensionales Modell für einen Kohärenzbereich im Anfang des Wachstums. Die Spaltbreite zwischen Basiskristall und Kohärenzbereich bestimmt die Aktivierungsenergie für den Übertritt von *Fe*-Atomen aus dem Randgebiet in den Kohärenzbereich. Wegen $s_1 < s_2$ wächst der Kohärenzbereich zunächst an der oberen und unteren Kante weiter und wird schließlich zum Kreis, im räumlichen Falle zur Kugel.

Kohärenzbereich dadurch, daß in ihm *Cu*-Atome durch *Fe*-Atome durch irgendeinen der bekannten Platzwechselprozesse ausgetauscht werden, und zwar bis zu der Grenzkonzentration, die für den *Cu-Fe*-Mischkristall (ε-Phase) durch das Zustandsdiagramm gegeben ist und die für das kfz. *Fe*-Gitter der Kohärenzbereiche dicht beim reinen *Fe* liegen dürfte.

Denkt man sich für einen Augenblick einen solchen Kohärenzbereich im zweidimensionalen Modell nicht radialsymmetrisch gewachsen, so ist der wegen $r_{Cu} > r_{Fe}$ zwischen Kohärenzbereich und

Basisgitter entstandene Spalt an der Schmalseite (Spaltbreite S_2) breiter als der Spalt S_1 an der Längsseite Abb. 6. Für die Wahrscheinlichkeit W und damit für die Frequenz der Übertritte von *Fe*-Atomen aus dem Randgebiet des Basisgitters in den Kohärenzbereich und umgekehrt der *Cu*-Atome aus dem Kohärenzbereich in das Basisgitter ist bei gegebener Temperatur T gemäß

$$W = \text{prop. exp.} \left[-\frac{A}{RT} \right] \tag{11}$$

die Aktivierungsenergie A maßgebend, die ein Atom besitzen muß, um sich aus dem Randgebiet loszulösen und über den Spalt zu springen. Diese Aktivierungsenergie nimmt stark mit der Spaltbreite s zu, wobei für $s \approx r_{Cu}$ als Anhalt für ihre Abschätzung die Aktivierungsenergie der aus Viskositätsmessungen an den Metallschmelzen ermittelten Selbstdiffusion dienen mag, während für $s \gg r_{Cu}$ die Aktivierungsenergie gleich der Sublimationswärme wird. Beide Aktivierungsenergien unterscheiden sich etwa um den Faktor 10.[21] Diese starke Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Spaltbreite, dazu ihr Auftreten im Exponenten der Exponentialfunktion bewirken, daß sich sehr schnell eine überall konstante Spaltbreite und ihr zugehörend die Kreis- bzw. im räumlichen Fall die Kugelform der Kohärenzbereiche ausbildet.

Dieses Bild erklärt auch, daß der Matrizeneffekt des Basisgitters mit wachsender Teilchengröße und damit wachsender Spaltbreite nachläßt, so daß schon ohne plastische Verformung eine spontane Umwandlung des Kohärenzbereiches in ein krz. Gitter eintritt.

Das haben wir tatsächlich beobachtet. *Cu-Fe*-Mischkristalle mit einem Gehalt > 2 Gew.-% *Fe* werden bei längerem Tempern bei etwa 700° C von selbst ferromagnetisch[22].

Für Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen danke ich Herrn cand. phys. H. Schweitzer und Herrn W. Rümmelin.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen.

---

[21] Nach eigenen noch unveröffentlichten Viskositätsmessungen ist z. B. für flüssiges *Pb* die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion $A = 3100$ cal/Grammatom.

[22] A. Knappwost und G. E. Bockstiegel, loc. cit., Anm. 13.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 376—379 (1955).

Kurze Mitteilung.

Zwei Bemerkungen zur Theorie der Absorptionsspektren von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle.

(Eingegangen am 10. 6. 1955.)

Im Rahmen der von uns geschaffenen Theorie der Absorptionsspektren von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle[1] haben inzwischen eine Reihe von Autoren und unter ihnen vor allem J. Bjerrum, Ballhausen u. a.[2] die Untersuchung zahlreicher Einzelprobleme in Angriff genommen und durchgeführt. Zu den Arbeiten dieser Autoren möchten wir zwei Bemerkungen machen:

1. Wir sind bei unseren Rechnungen über die Aufspaltung der Terme der freien Ionen immer von den zu diesen Termen gehörenden Eigenfunktionen in Slaterscher Näherung ausgegangen. Die in der Regel mehreren Eigenfunktionen zu einem Term des freien Ions lassen sich, wie es in der Theorie der Atomspektren üblich ist, als Linearkombinationen von Slater-Determinanten angeben, wobei jede Linearkombination Eigenfunktion nicht nur des Spinbetrages und des Bahndrehimpulsbetrags, sondern auch der Spinkomponente und der Bahndrehimpulskomponente ist. Die Faktoren der Slater-Deter-

[1] F. E. Ilse und H. Hartmann, Z. physik. Chem. Abt. A **197** (1951) 239; H. Hartmann und H. L. Schläfer, ebenda **197** (1951) 116; F. E. Ilse und H. Hartmann, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 751; H. Hartmann und H. L. Schläfer, ebenda **6a** (1951) 754; **6a** (1951) 760; H. Hartmann und H. L. Schläfer, Z. angew. Chem. **66** (1954) 768; Dissertation A. Bürger, Frankfurt am Main 1953; Dissertation H. J. Schmidt, Frankfurt am Main 1953; Dissertation W. Penn, Frankfurt am Main 1953; Diplomarbeit Buschbeck, Frankfurt am Main 1955; Diplomarbeit H. Fischer-Wasels, Frankfurt am Main 1954; H. L. Schläfer, Habilitationsschrift, Frankfurt am Main 1955; Z. physik Chem. Neue. Folge **4** (1955) 116.

[2] J. Bjerrum, C. J. Ballhausen, Chr. Klixbüll Jørgensen, Studies on Absorption Spectra I—X Mitteilung 1954 und 1955 Acta chem. scand., Dan. Mat. Fys. Medd.; J. Tanaba und S. Sugano, J. phys. Soc. (Japan) **9** (1954) 753, 766; Orgel, J. chem. Soc. **1952**, 4756.

minanten sind, abgesehen von den Einelektronenspineigenfunktionen z. B. wasserstoffähnliche Einelektroneneigenfunktionen. Wenn nun das Ion z. B. in ein oktaedrisches Feld gebracht und die Aufspaltung der Terme durch dieses Feld berechnet werden soll, transformiert man zweckmäßig die Gesamtheit der zu einem Term gehörenden Linearkombinationen zu neuen Funktionen, die familienweise zu denjenigen irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe gehören, durch die die bei der Einwirkung des Feldes entstehenden Spaltterme charakterisiert sind. Diese Funktionengesamtheit wollen wir mit dem Symbol I bezeichnen. Wenn im freien Ion naheliegende Terme fehlen, genügt es, einer sinnvollen Störungsrechnung zur Ermittlung der Lage der Spaltterme die Funktionsgesamtheit I zugrundezulegen. Das Säkularproblem zerfällt in so viele Teilprobleme, als irreduzible Darstellungen vorkommen.

Die geschilderte Methode ist zunächst dem Fall angepaßt, daß das Komplexfeld schwach, die Termveränderungen beim Einschalten des Komplexfeldes also gegenüber den Abständen benachbarter Terme (gleicher Multiplizität) des freien Ions nicht zu beträchtlich sind. Sie läßt sich aber durch Mithineinnehmen der Eigenfunktionen zu allen Termen des freien Zentralions (wobei diejenigen des Kontinuums nicht zu vergessen wären) für beliebig starke Felder erweitern. Praktisch hat das nicht allzu große Bedeutung, da in diesem Fall das elektrostatische Modell, das unseren und allen späteren Rechnungen zugrunde liegt, sowieso ein schlechter Ausgangspunkt wäre (siehe 2).

Einige Autoren haben nun bei ihren Rechnungen einen scheinbar anderen Weg eingeschlagen, der als „strong field case" bezeichnet wird und dessen Beziehung zu unserer Rechenmethode wir klarstellen wollen. Wenn die Wechselwirkung der Elektronen des Zentralions mit dem Komplexfeld groß gegen die Wechselwirkung der Elektronen ist, ist es zweckmäßig, die Einelektronenzustände im Gesamtfeld, das sich aus dem des Zentralionenrumpfes und dem Komplexfeld zusammensetzt, zu bestimmen und dann Slatersche Mehrelektroneneigenfunktionen aus diesen Einelektronenfunktionen aufzubauen. Im Fall des oktaedrischen Komplexfeldes verwandelt sich ein Einelektronenzustand, der vor Einschaltung des Komplexfeldes ein d-Zustand ist (und nur ein solcher Zustand interessiert in diesem Zusammenhang) in einen dreifachen energetisch tiefer liegenden γ_5-Zustand und in einen höher liegenden zweifachen γ_3-Zustand. Die Eigenfunktionen zu diesen Zuständen sind in nullter Näherung (und nur in dieser Näherung sind

sie bisher bekannt) die gewöhnlichen d-Eigenfunktionen in reeller Form.

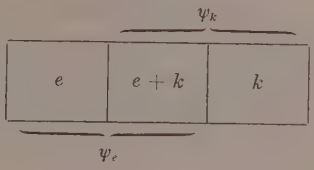
Wenn nun das Zentralion mehrere Elektronen besitzt, lassen sich die Zustände des Zentralions im Komplex verschiedenen Elektronenkonfigurationen $\gamma_5^m \gamma_3^n$ zuordnen, wobei $m + n$ gleich der Zahl der Valenzelektronen ist. Einer Elektronenkonfiguration läßt sich in nullter Näherung ein Energiewert zuordnen, der um so niedriger liegt, je größer m und je kleiner n ist. Für $m + n = 6$ ist die niedrigste Elektronenkonfiguration $\gamma_5^6 \gamma_3^0$, die nächste $\gamma_5^5 \gamma_3^1$ usw. Zu jeder Konfiguration lassen sich im allgemeinen noch mehrere Verteilungen der Elektronen auf die Einelektronenzustände und Zuordnungen von Spinfunktionen anschreiben. Jeder Gesamtverteilung entspricht eine SLATER-Determinante. Jede solche Determinante läßt sich aber wegen des Satzes, daß eine Determinante sich durch eine Linearkombination von Zeilen bzw. Spalten nicht wesentlich ändert, durch Funktionen des Satzes I ausdrücken, wenn als Einelektronenfunktionen zu γ_5 und γ_3 (wie es bisher immer geschehen ist) diejenigen nullter Näherung verwendet werden. Die Gesamtheit der so zu allen Elektronenkonfigurationen gebildeten Gesamteigenfunktionen ist dann natürlich (bis auf eine Ähnlichkeitstransformation) identisch mit der Funktionengesamtheit I. Das unter Einbeziehung aller Konfigurationen aufgestellte Säkularproblem muß also dasselbe Resultat liefern, wie das nach der ersten Methode aufgestellte.

Solange man als Einelektroneneigenfunktionen solche nullter Näherung verwendet, ist demnach die „strong-field"-Methode mit unserer identisch. Verschiedenheiten ergeben sich erst, wenn man von den denkbaren Elektronenkonfigurationen einige vernachlässigt, d. h. aus dem Säkularproblem herausläßt. Dann müssen sich natürlich andere und in Anbetracht des Variationsprinzips grundsätzlich schlechtere Näherungen ergeben, als mit unserer Methode. Trotzdem liegt es nahe, so vorzugehen, wenn nämlich die vollständige Rechnung zu umfangreich würde. Daß man dann allerdings immer die „höheren" Konfigurationen weglassen darf, ist durchaus nicht richtig, selbst wenn man sich nur für den Grundzustand interessiert. Der Grundterm des Fe^{3+} im Eisenammoniumalaun geht z. B. sicher aus der Konfiguration $\gamma_5^3 \gamma_3^2$ und nicht aus $\gamma_5^5 \gamma_3^0$ hervor (Magnetisches Verhalten!).

2. In unseren bisherigen Arbeiten haben wir gezeigt, daß man die Absorptionsspektren unter der Annahme erklären kann, daß die Komplexionen streng elektrovalente Gebilde sind. Umgekehrt folgt aber aus dem Erfolg unserer Theorie keineswegs, daß die Komplexionen streng

elektrovalente Gebilde sind. Dieser anscheinend nicht ganz selbstverständliche Umstand ist eine Konsequenz des Variationsprinzips der Quantentheorie.

Wir können die Gesamtheit der chemischen Bindungsfälle grob in drei Gruppen einteilen, die elektrovalenten, die kovalenten und die gemischten Fälle:



Die Zustände eines streng elektrovalenten Gebildes kann man durch Eigenfunktionen vom Typ ψ_e gut beschreiben, streng kovalente gut durch Eigenfunktionen vom Typ ψ_k. Wegen des Variationsprinzips, nach dem aus Eigenfunktionen errechnete Energiewerte in höherer Näherung richtig sind, als die Eigenfunktionen, ist aber eine Funktion vom Typ ψ_e (oder eine solche vom Typ ψ_k) auch zur Beschreibung gemischter Fälle noch einigermaßen sinnvoll.

Wenn unsere Theorie (die mit Funktionen vom Typ ψ_e arbeitet) die Verhältnisse qualitativ beschreibt, kann in Wirklichkeit schon ein Mischfall vorliegen.

Daraus ergibt sich, daß man unser nützliches elektrostatisches Modell nicht überschätzen sollte und daß es in einer Reihe von Fällen sicher keinen Sinn hat, quantitative Übereinstimmungen mit der Erfahrung überzubewerten. Daß man in der Lage ist, quantitative Übereinstimmungen durch geeignete Wahl von Feldparametern (wie „effektiven" Ligandenmomenten) zu erreichen, beweist auch hier in der Regel nur, daß monotone Funktionen monotone Funktionen sind und hat mit Realitäten sehr viel weniger zu tun als die allein schwerwiegenden qualitativen Schlußfolgerungen, die letzten Endes den gruppentheoretischen Zusammenhängen entspringen.

Aus dem Institut für physikalische Chemie Frankfurt am Main.

HERMANN HARTMANN.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 380—385 (1955).

Kurze Mitteilung.

Ein Orientierungs-Feldeffekt der elektrischen Leitung in Polyelektrolytlösungen.

(Eingegangen am 19. 6. 1955.)

Kürzlich fanden K. Heckmann[1] und U. Schindewolf[2], daß die elektrische Leitfähigkeit von Seifen-[1] bzw. Polyphosphatlösungen[2] anisotrop wird, sobald man die Lösungen durch ein enges Rohr strömen läßt. Die (fadenförmigen, auf Grund ihrer homogenen Oberflächenladung weitgehend gestreckten) Seifenmizellen bzw. Polyionen richten sich hierbei im Strömungsgefälle aus, und man findet — da der Reibungswiderstand in Richtung der langen Achse kleiner ist als senkrecht dazu[3] — in Strömungsrichtung eine nennenswerte Erhöhung, senkrecht dazu eine entsprechende Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit.

Es ist weiterhin bekannt, daß gelöste Polyelektrolyte (bzw. Seifen) einen im Vergleich zu anderen Elektrolyten recht beträchtlichen „Wien-Effekt" (Leitfähigkeitsanstieg bei hohen elektrischen Feldstärken) aufweisen. Nach F. E. Bailey, A. Patterson und R. M. Fuoss[4] treten z. B. in wäßrigen Lösungen von Poly-4-vinyl-*N*-*n*-butylpyridiniumbromid schon bei Feldstärken von 10^4 Volt/cm relative Leitfähigkeitserhöhungen von etwa 10% (linear ansteigend mit der Feldstärke) auf, während Effekte von ähnlicher Größenordnung schon

[1] K. Heckmann, Naturwissenschaften **40** (1953) 478.

[2] U. Schindewolf, Naturwissenschaften **40** (1953) 435; Z. physik. Chem., Neue Folge **1** (1954) 129; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **58** (1954) 697. U. Schindewolf und K. F. Bonhoeffer, IUPAC-Colloquium 1954. Verlag Chemie GmbH. Etwa gleichzeitig und unabhängig hiervon entdeckt B. Jacobson (Rev. sci. Instruments **24** (1953) 949) Leitfähigkeits- und DK-Änderungen in strömenden Thymonucleinat-Lösungen.

[3] Vgl. auch: R. Gans, Ann. Physik **86** (1928) 652.

[4] F. E. Bailey, A. Patterson jr., und R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 1845.

früher von J. Malsch und G. S. Hartley[5] an Seifenlösungen (Cetylpyridiniumchlorid) beobachtet wurden. Der ladungstrennende Einfluß des elektrischen Feldes wirkt sich hier wegen der hohen Ladung der Polyionen und der dadurch bedingten sehr dichten Ladungsverteilung der Gegenionen an der Oberfläche bzw. in der unmittelbaren Umgebung der Polyionen besonders stark aus.

Als unmittelbare Folge dieser starken interionischen Wechselwirkung (Assoziation) und der oben genannten Beweglichkeitsanisotropie sollte nun bei diesen Lösungen ein weiterer Feldeffekt, und zwar eine anisotrope Leitfähigkeits- (und auch DK-) Änderung in starken, homogenen elektrischen Feldern auftreten: Da die Gegenionen an der Oberfläche des Polyions noch eine hinreichende Beweglichkeit besitzen, ist zu erwarten, daß beim Einschalten eines elektrischen Feldes neben einer zunehmenden „Dissoziation" auch eine Verschiebung der Gegenionenhülle gegenüber dem Polyion in Richtung der langen Hauptachse stattfindet. Schließt diese Hauptachse einen Winkel ϑ mit der Richtung des elektrischen Feldes ein, so wird durch diese Polarisation dem Polyion ein Dipolmoment der Größe $p = \alpha_p \cdot E \cdot \cos\vartheta$ erteilt. (E = elektrische Feldstärke, α_p = Polarisierbarkeit des Polyions in Richtung der langen Hauptachse.) Das Feld wird nun versuchen, diesen Dipol gegen den Einfluß der Temperaturbewegung auszurichten. Auf Grund der Beweglichkeitsanisotropie sollte daher in Feldrichtung eine Erhöhung und senkrecht dazu eine Erniedrigung der Leitfähigkeit zu beobachten sein. Bei hohen elektrischen Feldstärken müßte sich ein Sättigungswert der Ausrichtung einstellen, ähnlich wie man ihn auch für permanente Dipole nach der Langevinschen Theorie erwartet. Bei kleinen Feldstärken hingegen würde diese Ausrichtung proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke erfolgen. Sie sollte — im Gegensatz zu der entsprechenden Erscheinung bei permanenten Dipolen — nicht vom Vorzeichen der Feldstärke abhängen und daher auch noch bei Wechselfeldern zu beobachten sein, deren reziproke Frequenz bereits klein gegenüber der Relaxationszeit für die Ausrichtung der Dipole ist. Voraussetzung für das Auftreten des Effekts ist lediglich, daß während einer Schwingungsperiode noch eine hinreichende Polarisation stattfindet.

Stellt man sich die Polyionen als sehr längliche Rotationsellipsoide vor, so läßt sich der Ausrichtungseffekt quantitativ aus der Bewegungsgleichung für die Rotation dieser Teilchen bzw. aus der Lösung der Kontinuitätsgleichung für die zeit- und winkelabhängige Verteilungsfunktion berechnen. Im folgenden

[5] J. Malsch und G. S. Hartley, Z. physik. Chem., Abt. A 170 (1934) 321.

sollen lediglich die wichtigsten Ergebnisse der (an anderer Stelle ausführlicher zu veröffentlichenden) Berechnungen wiedergegeben werden (vgl. auch Zit. 8 und 11):

Für die relative Leitfähigkeitserhöhung in Feldrichtung (bezogen auf den Leitfähigkeitsanteil der Polyionen $\varkappa_0$ bei $E \quad 0$) erhält man unter der Voraussetzung kleiner Feldstärken ($\alpha_p E^2/2 \ll kT$):

$$\Delta\varkappa_{\parallel}/\varkappa_0 = \frac{2a_p}{15kT} \cdot \frac{\omega_e - \omega_a}{\omega_e + 2\omega_a} \cdot E^2 \tag{1}$$

ω_e ist die Beweglichkeit des Polyions in Richtung der langen Hauptachse, ω_a die in einer dazu senkrechten Richtung. Bei kleinen Feldstärken sollte somit die Leitfähigkeit proportional zum Quadrat der Feldstärke ansteigen.

Bei hohen Feldstärken ($\alpha_p E^2/2 \gg kT$) stellt sich hingegen ein Sättigungswert:

$$\Delta\varkappa_{\parallel}/\varkappa_0 = 2\,\frac{\omega_e - \omega_a}{\omega_e + 2\omega_a} \tag{2}$$

ein. Für die gleichzeitig in senkrecht dazu liegender Richtung auftretende Leitfähigkeitserniedrigung gilt:

$$\Delta\varkappa_{\perp}/\Delta\varkappa_{\parallel} = {}^1/_2\,. \tag{3}$$

Die Ausdrücke (1) und (2) gelten für den stationären Fall.

Aus der zeitabhängigen Lösung der Kontinuitätsgleichung ergeben sich zwei charakteristische Zeitkonstanten für die Ausrichtung im elektrischen Feld.

1. Im Grenzfall kleiner Feldstärken wird die Ausrichtung im wesentlichen durch die (thermische) Rotationsdiffusion bestimmt und man erhält[6]:

$$\tau_R = 1/6\, D_R \tag{4}$$

(D_R = Rotationsdiffusionskonstante). Diese Zeitkonstante bestimmt vor allem die zeitliche Wiedereinstellung der „molekularen Unordnung" nach Abschalten des Feldes. Sie liegt für Teilchenlängen $> 10^4$ Å in der Größenordnung einer bis mehrerer Sekunden.

2. Für hohe Feldstärken wird die „Ausrichtungszeit" feldabhängig; man erhält für $\alpha_p E^2/2 \gg kT$:

$$\tau_R \approx \frac{3kT}{2a_p E^2 D_R}\,. \tag{5}$$

Die Ausrichtung erfolgt hier wesentlich schneller als bei kleinen Feldstärken, und zwar mit einer zum Quadrat der Feldstärke proportionalen Geschwindigkeit.

Die absolute Größenordnung des Effekts läßt sich ebenfalls abschätzen, wenn man für α_p eine bereits von Maxwell[7] abgeleitete Formel für die Polarisierbarkeit eines sehr länglichen, leitenden Rotationsellipsoiden zugrunde legt:

$$\alpha_p = \frac{\varepsilon_e}{24 \log 2p}\,. l^3\,. \tag{6}$$

[6] Vgl. auch Peterlin, Z. Physik. 111 (1938) 232.

[7] Maxwell, „Treatise on Electricity and Magnetism", 1873. Vgl. auch Zit. 3.

ε_e = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, l = halbe Teilchenlänge, p = Achsenverhältnis. Die Voraussetzungen dieser Formel (z. B. hinreichende Leitfähigkeit der Gegenionen in der Oberfläche des Polyions) dürften weitgehend erfüllt sein. (Diffusionseffekte sind bei hinreichend hoher Feldstärke vernachlässigbar). Bei Teilchenlängen von 10^4 Å ergibt sich damit für α_p die Größenordnung 10^{-12} cm³. (Die Lösungen müssen auch hier so weit verdünnt sein, daß Wechselwirkungen zwischen den Dipolen vernachlässigbar bleiben.) Die daraus zu berechnenden Dipolmomente werden so groß, daß — im Gegensatz zu den üblichen molekularen Dipolerscheinungen — eine Sättigung der Ausrichtung bereits mit den experimentell erreichbaren Feldstärken erzielt werden kann (siehe unten).

Zur Nachprüfung der voranstehend geschilderten Verhältnisse wurde eine Reihe von Experimenten ausgeführt, über deren Ergebnisse im folgenden kurz berichtet werden soll[8].

Bei den Messungen gelangten verdünnte K-Polyphosphatlösungen zur Verwendung, deren Herstellung und Eigenschaften bereits von U. Schindewolf[2] ausführlicher beschrieben wurden. Die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösungen betrug durchweg $3 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Konzentration bezogen auf die PO_3-Einheit etwa 10^{-3} normal). Die Polyionen bestanden aus ungefähr 10^4 PO_3-Einheiten. Infolge der homogenen Oberflächenladung dürfte ihre Gestalt ziemlich gestreckt sein, so daß man mit Teilchenlängen der Größenordnung 10^4 Å zu rechnen hat.

Die Leitfähigkeitsmessungen bei kleinen Feldstärken erfolgten in einer normalen Wechselstrommeßbrücke (Frequenz 1000 Hz). Die Untersuchungen bei hohen Feldstärken wurden in einer (kürzlich ausführlicher beschriebenen) Hochspannungsbrückenanordnung[9] ausgeführt. Zur Ausschaltung von Fehlerquellen (wie Elektrodeneffekte und insbes. Stromwärmeeffekte) wurden sämtliche Messungen relativ gegen $LiCl$-Lösungen ausgeführt. Diese Lösungen besitzen ziemlich genau den gleichen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wie die Polyphosphatlösungen. Für die Messungen senkrecht zum Feld wurde eine spezielle Elektrodenanordnung verwandt, die so abgeschirmt ist, daß der Feldlinienverlauf in der Lösung möglichst wenig gestört wird. Sämtliche Messungen erfolgten bei 20° C.

Aus den Messungen ergab sich folgendes Verhalten:

1. Schaltet man in der Lösung für eine bestimmte Zeitdauer ein elektrisches Wechselfeld ein (Frequenz 50 Hz, Feldstärke zwischen 100 und 1000 Volt/cm), so findet man nach Abschalten des Feldes in Feldrichtung eine Leitfähigkeitserhöhung, dagegen senkrecht zur Feldrichtung eine Erniedrigung um etwa den halben Wert. Beide Änderungen klingen mit einer bestimmten Zeitkonstante nach einem Exponentialgesetz wieder ab. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei „Polari-

[8] Eine ausführlichere Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle.

[9] M. Eigen und J. Schoen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **59** (1955) 6.

sationsfrequenzen" von 1000 Hz auf. Es zeigt sich, daß der Sättigungswert (z. B. + 8 bzw. — 9% bei einer Meßreihe) bei Feldstärken von etwa 1000 Volt/cm erreicht wird. Unterhalb 100 Volt/cm ist der Effekt kaum noch beobachtbar; er steigt in diesem Gebiet (bis zu etwa 400 Volt/cm) proportional zum Quadrat der Feldstärke an.

2. Variiert man die Einwirkungsdauer des äußeren Feldes, so zeigt sich, daß ein konstanter Endwert der Leitfähigkeitsänderung bei kleinen Feldstärken wesentlich langsamer erreicht wird als bei höheren Feldstärken. Die Leitfähigkeitsänderung verschwindet dagegen nach Abschalten des Feldes übereinstimmend bei allen Messungen mit einer Zeitkonstante von etwa 20 sec. (Wiederherstellung der molekularen Unordnung für $E = 0$.) Dieser Wert von 20 sec wird auch bei kleinen Feldstärken für die Ausrichtung asymptotisch erreicht. Oberhalb einer Feldstärke von 500 Volt/cm nimmt dagegen die Relaxationszeit der Ausrichtung proportional zu $1/E^2$ ab. Es ergaben sich z. B. folgende Werte:

E (Volt/cm)	500	650	1000
τ_R (sec)	12	8	3.

Die Zeit, die die Polyionen für ihre Ausrichtung im Felde benötigen, ist hier in jedem Falle groß gegenüber der reziproken Frequenz des Wechselfeldes; der Ausrichtungseffekt ist somit auf ein induziertes Dipolmoment zurückzuführen.

3. Leitfähigkeitsmessungen, die bei sehr hohen Feldstärken (10^4 bis 10^5 Volt/cm) durchgeführt wurden, ergaben zunächst einen sehr starken Wien-Effekt mit einer Dispersion bei Impulszeiten zwischen 10^{-5} und 10^{-6} sec. (Z. B. nimmt die bei 10^4 Volt/cm und einer Impulsdauer von 10^{-5} sec gefundene Leitwertserhöhung von über 10% auf etwa 3% bei einer Impulsdauer von 10^{-6} sec ab.) Aus dieser kurzen Relaxationszeit für die Einstellung des Wien-Effekts (etwa $3 \cdot 10^{-5}$ sec) läßt sich folgern, daß eine Ladungsverschiebung innerhalb der Gegenionenhülle sehr schnell erfolgen kann[10].

Neben diesem Feldeffekt bleibt nach Abklingen des Hochspannungsimpulses noch eine Leitfähigkeitsänderung bestehen, die wie bei den unter 1. und 2. mitgeteilten Versuchen erst mit einer Zeitkonstante von etwa 20 sec verschwindet. Bei sehr kleinen Impulszeiten ist dieser Effekt nicht mehr zu beobachten. Für eine Feldstärke von 10^5 Volt/cm ergibt sich für die Einstellung dieses Effekts eine Relaxationszeit der Größenordnung 10^{-4} sec. (Vgl. Proportionalität zu $1/E^2$.)

[10] Einen ähnlichen Dispersionseffekt fanden auch Bailey, Patterson und Fuoss bei Messungen des Wien-Effekts. (Vgl. Zit. 4.)

Aus dem experimentell gefundenen Verhalten läßt sich zusammenfassend schließen, daß der oben beschriebene Orientierungseffekt in der erwarteten Größenordnung vorliegt. Wesentlich für diese Schlußfolgerung scheinen uns folgende Punkte zu sein:

1. Die Tatsache, daß in Feldrichtung eine Erhöhung, senkrecht dazu eine Erniedrigung der Leitfähigkeit auftritt, weist auf einen Orientierungseffekt.

2. Die Tatsache, daß dieser Effekt auch bei Wechselfeldern auftritt, deren Frequenz groß gegenüber der reziproken „Ausrichtungszeit" ist, deutet auf einen induzierten Dipoleffekt.

3. Die experimentellen Ergebnisse für die Zeit- und Feldstärkeabhängigkeit des Effekts bestätigen die theoretisch gefolgerten funktionellen Abhängigkeiten.

4. Die experimentell gefundenen Absolutwerte für die Polarisierbarkeit ($3 \cdot 10^{-13}$ cm^3) wie auch für die Zeitkonstante (Rotationsdiffusion) lassen kaum eine andere als die eingangs gegebene Deutung zu.

Zur Veranschaulichung der Größenordnung der Polarisierbarkeit sei noch folgender Vergleich angeführt: Das Dipolmoment einer Wassermolekel beträgt etwa $2 \cdot 10^{-18}$ elst. Einheiten. Das Dipolmoment eines in Feldrichtung liegenden (etwa 10^4 Å langen) Polyions beträgt bereits bei einer Feldstärke von 2000 Volt/cm etwa $2 \cdot 10^{-12}$ elst. Einheiten (Faktor 10^6!). Diese Größenordnung ist jedoch notwendig, um Leitfähigkeitsänderungen des gefundenen Ausmaßes durch einen Orientierungseffekt erklären zu können.

Wir danken Herrn Prof. K. F. Bonhoeffer herzlich für sein förderndes Interesse.

Aus dem Max Planck Institut für Physikalische Chemie Göttingen.

M. Eigen und G. Schwarz[11].

[11] Diplomarbeit, Göttingen 1955.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 4, S. 386—387 (1955).

Kurze Mitteilung.

Berücksichtigung anhaftender Flüssigkeitsfilme bei Messungen an Ionenaustauschermembranen.

(Eingegangen am 23. 6. 1955.)

Messungen von BOYD[1], die inzwischen mehrfach experimentell bestätigt worden sind[2], haben ergeben, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Ionenaustausch bei konzentrierten Lösungen die Diffusion der Ionen im Inneren des Austauscherkorns (Gel-Kinetik), bei verdünnten Lösungen dagegen die Diffusion durch einen anhaftenden Flüssigkeitsfilm ist, der von der Rührung nicht erfaßt wird (Film-Kinetik).

Bei der stationären Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten in Ionenaustauschermembranen mit radioaktiven Isotopen[3] kann die Filmbildung leicht durch eine Korrektur berücksichtigt werden. Wie eine einfache Rechnung zeigt, verhält sich die Membran der Dicke d mit anhaftenden Filmen der Dicke δ genau wie eine Membran der Dicke $d + 2\delta\bar{c}\bar{D}/cD$ mit idealer Gel-Kinetik (c = Konzentration des Indikators in der indizierten Lösung, $\bar{c}$ = Konzentration des Indikators in der Membran im Gleichgewicht mit der indizierten Lösung, D = Selbstdiffusionskoeffizient, überstrichene Größen beziehen sich auf das Innere der Membran). Der stationäre Fluß des Indikators durch die Membran wird demnach beschrieben durch

$$\Phi = -\bar{D}\frac{\bar{c}}{d + 2\delta\bar{c}\bar{D}/cD}.$$

---

[1] G. E. BOYD, A. W. ADAMSON und L. S. MYERS jr., J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2836.

[2] D. K. HALE und D. REICHENBERG, Discuss. Faraday Soc. **7** (1949) 79; T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, Discuss. Faraday Soc. **7** (1949) 90; J. J. GROSSMAN und A. W. ADAMSON, J. Phys. Chem. **56** (1952) 97; D. REICHENBERG, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 589; L. W. HOLM, J. chem. Physics **22** (1954) 1132; M. TETENBAUM und H. P. GREGOR, J. physic. Chem. **58** (1954) 1156.

[3] F. HELFFERICH, Z. Elektrochem., **56** (1952) 947; R. SCHLÖGL, Z. Elektrochem. **57** (1953) 195; M. L. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 95; Discuss. Faraday Soc. **16** (1954) 58.

Falls $dcD \gg \delta\bar{c}\bar{D}$ erhält man $\Phi = -\bar{D}\bar{c}/d$ (ideale Gel-Kinetik), und falls $dcD \ll \delta\bar{c}\bar{D}$ ist $\Phi = -Dc/2\delta$ (ideale Film-Kinetik). Vorausgesetzt wird nur, daß sich an den Phasengrenzen ein Gleichgewicht zwischen den unmittelbar benachbarten, infinitesimal dünnen Schichten in Austauscher und Lösung einstellt (keine Durchtrittshemmung).

Wie die Formel zeigt, kann die Film-Kinetik praktisch nur für Gegenionen einen Beitrag liefern. Sie wird begünstigt durch 1. verdünnte Lösungen, 2. dünne Membranen, 3. grobporige Membranen, 4. hohe Festionenkonzentration und 5. schlechte Rührung.

Vor Anwendung der Formel muß die Filmdicke in einem besonderen Versuch ermittelt werden: die Abhängigkeit des Flusses von der Rührgeschwindigkeit in einem für die Film-Kinetik relativ günstigen Fall liefert einen für die Geometrie der Meßanordnung annähernd gültigen Zusammenhang zwischen Rührgeschwindigkeit und Filmdicke. Dabei ist zu berücksichtigen, daß $\delta \sim U^{-\alpha}$ (U = Rührgeschwindigkeit, $0{,}5 < \alpha < 1$). (Die Abhängigkeit der Filmdicke von Konzentration und Diffusionskoeffizient kann vernachlässigt werden, da die Messung nur dann zu einem zuverlässigen Wert von $\bar{D}$ führt, wenn die Film-Kinetik lediglich eine Korrektur verursacht.)

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen, Bunsenstraße 10.

F. Helfferich.

Autorenregister von Band 4

Bensch, H., Witte, H., und Wölfel, E., Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen IV. Die Elektronenverteilung im Aluminium 65.

Bobleter, O., Rechenschema für Folge- und Kettenreaktionen unter Berücksichtigung der Chlorknallgaskette 1.

Costa, G., und Blasina, P., Infrarotspektroskopische Untersuchungen an einigen Pyridinen und deren N-Oxyde 24.

Drechsler, M., Pankow, G., und Vanselow, R., Über den Nachweis von Versetzungen beim Abbau von Wolfram-, Tantal- und Nickel-Einkristallen 249.

Eigen, M., und Schwarz, G., Ein Orientierungs-Feldeffekt der elektrischen Leitung in Polyelektrolytlösungen. (Kurze Mitteilung.) 380.

Freise, V., Zur Diffusion von Elektrolyten in Agargelen 129.

Gutmann, V., und Himml, R., Das Solvosystem Phosphoroxychlorid VII. Überführungsmessungen 157.

Hartmann, H., und Fischer-Wasels, H., Lichtabsorption und Konstitution von Komplexionen. 6. Mitteilung: Über die Änderungen des Termsystems des Ni^{++}-Ions beim Einbau in tetraedrische und tetragonale Komplexe 297.

—, Zwei Bemerkungen zur Theorie der Adsorptionsspektren von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. (Kurze Mitteilung.) 376.

Helfferich, F., Berücksichtigung anhaftender Flüssigkeitsfilme bei Messungen an Ionenaustauschermembranen. (Kurze Mitteilung.) 386.

Jones, Eric D., Burgess, David S., and Amis, Edward S., The Abnormal Surface Energy of Atomized Sodium Chloride 220.

Kahlweit, M., Strehlow, H., und Hocking, C. S., Über wäßrige Konzentrationsketten mit nichtwäßriger Zwischenphase II 212.

Knappwost, A., Die magnetische Bestimmung der Form der Kohärenzbereiche bei der Ausscheidung aus übersättigten *Cu-Fe*-Mischkristallen 364.

Kortüm, G., Gokhale, S. D., und Wilski, H., Über Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumjodid in Lösungsmittelgemischen 286.

Krug, J., Witte, H., und Wölfel, E., Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen III. Die Elektronenverteilung im Lithiumfluorid 36.

Lotgering, F. K., Order-Disorder Phenomena in Iron Sulphides $Fe_{1-\delta}S$ 238.

Meyerhoff, G., Über den experimentellen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl von Polystyrolen im Bereich von M = 1000 bis 5000000 auf Grund von Sedimentations- und Diffusionsmessungen 335.

—, Über den Einfluß der Form des gelösten Moleküls auf das Viskositätsverhalten im Grenzbereich zwischen Nieder- und Hochmolekularen 346.

Mohanty, S. R., Inversion of the Positive Joshi Effect with 'Aging' under Discharge 233.

Oel, H. J., und Strehlow, H., Ladungsfreie Elektroden in der Elektrochemie 89.

Osberghaus, O., und Taubert, R., Massenspektrometrische Untersuchungen von Wandreaktionen organischer Moleküle bei hohen Temperaturen 264.

Röck, H., Messungen sehr kleiner Anilindampfdrucke 242.

Rüetschi, Paul, und Vielstich, Wolf, Polarographische Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Säuren. (Vorläufige Mitteilung.) 124.

Schläfer, H. L., Quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption der Ionen $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. (Vorläufige Mitteilung.) 116.

Schulz, G. V., v. Günner, K., und Gerrens, H., Thermodynamische Untersuchungen der Beziehungen zwischen Glas, Schmelze und Lösung bei Polystyrolen 192.

Schwab, G.-M., und Goetzeler, H., Über den magnetokatalytischen Effekt II 148.

Vetter, Klaus J., Zur Potentialdifferenz innerhalb der Passivschicht des Eisens 165.

Vielstich, W., und Gerischer, H., Zur Elektrolyse bei konstantem Potential. II. Untersuchungen über die Kinetik der Abscheidung einfacher Zink- und komplexer Silber-Ionen 10.

Weil, K. G., und Bonhoeffer, K. F., Zur Passivität des Eisens in neutralen und schwach sauren Lösungen 175.

Witt, H. T., Zum Primärprozeß der Photosynthese. (Vorläufige Mitteilung.)120.